

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'THOFF

FORTGEFÜHRT VON
K. F. BONHOEFFER

NEUE FOLGE
UNTER MITWIRKUNG VON

J. H. DE BOER-Geleen (Holland), H. BRAUNE-Hannover, G. BRIEGLEB-Würzburg, G. CHAUDRON-Paris,
J. A. CHRISTIANSEN-Kopenhagen, ST. CLAEISSON-Uppsala, K. CLUSIUS-Zürich, E. CREMER-Innsbruck,
K. CRUSE-Clausthal, J. EGGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-
Karlsruhe, P. HARTECK-Troy, N. Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern, Oslo,
K. HAUFFE-Frankfurt/Main-Hoechst, K. F. HERZFELD-Washington, D. C., HORIUTI-Sapporo (Japan),
E. JENCKEL-Aachen, G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., G. KORTÜM-Tübingen, O. KRATKY-Graz,
H. KUHN-Marburg, W. KUHN-Basel, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn, N. Y.,
H. MARTIN-Kiel, R. MECKE-Freiburg, G. NATTA-Milano, K. NEUMANN-Gießen, W. NODDACK-Bam-
berg, R. G. W. NORRISH-Cambridge (England), L. ONSAGER-New Haven, Conn., S. R. PALIT-Calcutta,
L. PAULING-Pasadena, Cal., I. PRIGOGINE-Brüssel, G. SARTORI-Triest, K. SCHÄFER-Heidel-
berg, G. SCHEIBE-München, G. SCHMID-Köln, G. V. SCHULZ-Mainz, H. STAUDE-Frankfurt am Main,
I. N. STRANSKI-Berlin, R. SUHRMANN-Hannover, Z. G. SZABÓ-Szeged, H. S. TAYLOR-Princeton, N. J.,
E. J. W. VERWEY-Eindhoven (Holland), C. WAGNER-Göttingen, E. WICKE-Münster, H. WITTE-Darmstadt

HERAUSGEGEBEN VON
TH. FÖRSTER, W. JOST, G.-M. SCHWAB

BAND 25 - 26

MIT 135 ABBILDUNGEN IM TEXT



FRANKFURT AM MAIN 1960
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 25

Heft 1 und 2

Ausgegeben im Juli 1960

<i>M. Kahlweit</i> , Über die Kinetik der Phasenbildung in kondensierten Systemen. Die Fällung schwerlöslicher Elektrolyte aus wäßrigen Lösungen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 15. 1. 60.)	1
<i>R. Haase</i> , Diffusion und Sedimentation in beliebigen fluiden Systemen. (Eingegangen am 16. 1. 60.)	26
<i>B. Wojtech</i> und <i>F. Patat</i> , Mechanismus der Basenkatalyse am Beispiel der Äthylenoxyd-Kondensation an Phenol. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 15. 1. 60.)	39
<i>A. J. Mukhedkar</i> , Solvent Effect on Optical Rotation I Optical Rotation of <i>l</i> -Santonin. With 1 figure. (Received December 28, 1959.)	56
<i>W. M. H. Sachtiler</i> und <i>G. J. H. Dorgelo</i> , Widerstandsänderungen bei der Chemisorption von Gasen an dünnen Metallschichten. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. 1. 60.)	69
<i>O. D. Bonner</i> und <i>Robert R. Pruett</i> , Variations in the Structure of Sulfonic Acid Type Cation Exchanger Resins and the Effect of these Variations on their Properties. With 2 figures. (Received January 7, 1960.)	75
<i>O. D. Bonner</i> , <i>G. Dickel</i> und <i>H. Brümmer</i> , The Temperature and Counter-ion Dependency of Cation Exchange Equilibria. With 6 figures. (Received January 7, 1960.)	81
<i>W. Biermann</i> , Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Alkalihalogeniden, I. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 26. 1. 60.)	90
<i>D. Heitkamp</i> , Beweglichkeit der Minoritätsträger in Ionenkristallen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. 2. 60.)	108
<i>A. Münster</i> und <i>G. Schlamp</i> , Über die Oxydation des Titandiborids. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 26. 2. 60.)	116
<i>Wahid Uddin Malik</i> und <i>Abdul Aziz Khan</i> , Polarographic Studies on the Interaction of Asparagine with Copper. With 3 figures. (Received December 2, 1959.)	130
<i>K. Wagener</i> , Über die Jodaufnahme des Silberjodids. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 21. 4. 60.)	135
<i>W. Biermann</i> und <i>W. Jost</i> , Elektrische Leitfähigkeit fester Elektrolyte mit struktureller Fehlordnung. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 2. 5. 60.)	139

Buchbesprechungen

<i>A. F. Joffé</i> , Physik der Halbleiter	142
<i>W. Schottky</i> , Halbleiterprobleme	143
<i>Seith-Ruthardt</i> , Chemische Spektralanalyse. Bearbeitet von <i>Walter Rollwagen</i>	143
<i>H. M. Hershenson</i> , Infrared Absorption Spectra	144

Heft 3 und 4

Ausgegeben im August 1960

<i>W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller, Zur Adsorptionsisotherme organischer Moleküle und Molekülonen an Quecksilberelektroden. I. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 10. 9. 59.)</i>	145
<i>W. Lorenz und W. Müller, Zur Adsorptionsisotherme organischer Moleküle und Molekülonen an Quecksilberelektroden. II. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. 2. 60.)</i>	161
<i>W. Jost, Bemerkungen zur kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes. (Eingegangen am 30. 1. 60.)</i>	175
<i>H. Schmalzried, Zur Messung der freien Reaktionsenthalpie bei der Bildung von Spinellphasen aus den Einzeloxyden mit Hilfe galvanischer Festkörperketten. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. 2. 60.)</i>	178
<i>R. Haase und H. Schönert, Untersuchungen an Thermoketten. IV. Messungen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. 2. 60.)</i>	193
<i>K. L. Mallik and M. N. Das, Studies on Kinetics of Addition of Secondary Amines to Acrylic Esters. With 4 figures. (Received February 17, 1960)</i>	205
<i>F. Seel und R. Winkler, Das Gleichgewicht salpetrige Säure — Stickoxydation im System Schwefelsäure — Wasser. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 1. 3. 60.)</i>	217
<i>G. Dickel, Thermodynamische Behandlung der Ionenaustauschergleichgewichte nach dem Gibbs-Donnan-Guggenheimschen Membranmodell. (Eingegangen am 4. 3. 60.)</i>	233
<i>W. Biermann, Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Alkalihalogeniden. II. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 13. 2. 60.)</i>	253
<i>Franz Halla, Zur Thermodynamik der Dolomitbildung. IV. Bestimmung von ΔF_1° bei Anwesenheit zusätzlicher Bodenkörper. (Eingegangen am 10. 3. 60.)</i>	267
<i>J. Goubeau und E. Heubach, Die Schwingungsspektren einiger Silico-neopentyl-derivate. (Eingegangen am 26. 2. 60.)</i>	271
<i>J. Goubeau und J. W. Ewers, Die Schwingungsspektren einiger Derivate der Dimethylborsäure. (Eingegangen am 26. 2. 60.)</i>	276
<i>W. Bulang, W. Groth und E. Nann, Thermisch gesteuerte Gegenstrom-zentrifugen mit axialem und radialem Temperaturgradienten. Kurze Mitteilung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. 6. 60.)</i>	283
<i>Pavel Jiru und Karel Kuchynka, Katalytischer Austausch H_2-D_2 an Nickel-di-cyclopentadienyl. (Eingegangen am 18. 7. 60.)</i>	286

Buchbesprechung

<i>D. D. Eley, P. W. Selwood und P. B. Weisz, Advances in Catalysis, Bd. 11</i>	288
---	-----

Berichtigung zu Band 25, Seite 52, 53 und 92 liegt diesem Heft bei.

Heft 5 und 6

Ausgegeben im September 1960

<i>J. Kramer</i> , Untersuchungen chemischer Reaktionen an Festkörperoberflächen mit Exoelektronen nach Röntgenbestrahlung. I. Dissoziationsreaktionen. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 12. 3. 60.)	289
<i>Makoto Moriyama</i> , The Semi-Empirical Treatment of the Regularities in the Activity Coefficients of Strong Electrolytic Solutions. With 1 figure. (Received December 30, 1959.)	310
<i>G. Kortüm</i> und <i>K. Andrussow</i> , Über Ionendipole und Bjerrumsche Ionenpaare. Optische Untersuchungen an Lösungen der Erdalkalipikrate in Methanol. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 8. 3. 60.)	321
<i>Miroslav Kyrš</i> und <i>Zenon Startuk</i> , Zu einer Ableitung des Verteilungsgesetzes kleinster Fremdsbstanzmengen zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung. (Eingegangen am 8. 2. 60.)	348
<i>N. Riehl</i> , <i>R. Sizmann</i> und <i>P. Hidalgo S. J.</i> , Zur Deutung der Verteilung kleinster Fremdsbstanzmengen zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. 3. 60.)	351
<i>G. Sandstede</i> , Zur Thermodynamik der Grenzflächen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. 11. 59.)	360
<i>G. Sandstede</i> , Zur Thermodynamik der Gasadsorption. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. 11. 59.)	375
<i>Kuno Apel</i> und <i>Clara von Simson</i> , Über die Wärmeleitfähigkeit der Ammoniumhalogenide im Bereich ihrer II/III-Umwandlungen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. 3. 60.)	393
<i>W. Bambynek</i> , Der Selbstdiffusionskoeffizient von Bleitetramethyl. (Eingegangen am 23. 3. 60.)	403
<i>H. Hartmann</i> und <i>W. Kleinpaul</i> , Reaktionskinetische Untersuchungen an Triphenylaminderivaten. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 18. 3. 60.)	415
<i>W. Strohmeier</i> und <i>H. Langhäuser</i> , Dipolmoment und Dielektrizitätskonstante von Borsäuretrimethylester. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 21. 8. 60.)	427
Autorenregister zu Band 25	430

Über die Kinetik der Phasenbildung in kondensierten Systemen

(Die Fällung schwerlöslicher Elektrolyte aus wäßrigen Lösungen)

Von

M. KAHLWEIT

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 15. 1. 60)

Das Problem der Struktur eines Niederschlages in Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen wird behandelt. Mit einem Minimum von Aussagen der Keimbildungstheorie und der Annahme diffusionsbestimmten Wachstums der Kristalle unmittelbar nach der Keimbildung wird eine quantitative Theorie vorgelegt, die mit Messungen bei der Fällung von $AgCl$ in guter Übereinstimmung steht.

Diese Arbeit soll über den ersten Abschnitt von Untersuchungen über die Kinetik der Phasenbildung in kondensierten Systemen berichten, behandelt am Beispiel der Fällung eines schwerlöslichen Elektrolyten aus einer wäßrigen Lösung. Die Frage, die wir uns dabei gestellt haben, war die, ob es möglich sei, die Zahl der gebildeten Kristalle in Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen vorauszusagen. Bekanntlich sind die Kristalle eines Niederschlages um so kleiner, je rascher die reagierenden Lösungen miteinander vermischt werden und je konzentrierter diese Lösungen sind. Die Abhängigkeit der Teilchenzahl von der Übersättigung ist schon von NEUMANN¹ behandelt worden. Dabei wurde allerdings vorausgesetzt, daß das Mischen der Lösungen beendet ist, bevor noch eine merkliche Keimbildung eingesetzt hat. Da diese Voraussetzung experimentell recht schwer zu verwirklichen ist, hat das Ergebnis der Rechnung auch nur qualitative Bedeutung.

¹ K. NEUMANN, in M. VOLMER, „Kinetik der Phasenbildung“, Dresden und Leipzig 1939, S. 209 ff.

Die Struktur der neuen Phase ist bestimmt durch das Zusammenspiel von Keimbildung, Kristallwachstum und Alterung². Will man also einen quantitativen Zusammenhang zwischen den Bildungsbedingungen und der Zahl der gebildeten Kristalle pro cm³ der Mutterphase finden, so muß man jeden dieser drei Prozesse erfassen.

1. Keimbildung

Für die Bildungsgeschwindigkeit J der Keime bei der Kondensation einer Flüssigkeit in der Gasphase als Funktion der Übersättigung Π haben BECKER und DÖRING³ einen Ausdruck der Form

$$J = A\Pi^2 \exp \left\{ -\frac{B}{\ln^2 \Pi} \right\} \quad (1)$$

in Zahl/cm³sec abgeleitet. Darin bedeuten A und B Größen, in die Naturkonstanten und spezifische Stoffwerte der betrachteten Substanz eingehen. Die Übersättigung ist definiert durch

$$\Pi \equiv \frac{P}{P_s} \Big|_T, \quad (2)$$

worin P und P_s den Partialdruck bzw. Sättigungspartialdruck der kondensierenden Komponente bei der Versuchstemperatur bedeuten. Die Abhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit (KG) von der Übersättigung ist in der Gasphase außerordentlich groß

$$\frac{d \ln J}{d \ln \Pi} = 2 + \frac{2B}{\ln^3 \Pi} \gg 2, \quad (3)$$

so daß es zur Prüfung der Theorie genügt, die metastabile Grenze Π_m aus der Bedingung $\ln J = 0$ zu berechnen und diesen Wert mit dem Experiment zu vergleichen. Solche Vergleiche ergaben für mehrere Stoffe eine befriedigende Übereinstimmung⁴. Es liegt daher nahe, die Theorie sinngemäß auch auf die Keimbildung in kondensierten Systemen anzuwenden. Wir wollen dabei nicht auf die Einwände eingehen, die in den letzten Jahren gegen die Theorie erhoben worden sind⁵. Für die hier aufgeworfene Frage können wir uns darauf beschränken, in

² Mit „Alterung“ wollen wir alle sekundären Prozesse wie Aggregation oder Umlösung bezeichnen.

³ R. BECKER und W. DÖRING, Ann. Physik (5), 24 (1935) 719.

⁴ M. VOLMER, Zitat 1, S. 129ff.

⁵ Siehe dazu: D. TURNBULL, in „Solid State Physics“ 3 (1956) S. 225ff., sowie: F. KUERT, Z. Physik 131 (1952) 185 und 205.

Übereinstimmung mit der Erfahrung die KG im Anschluß an Gl. (3) als sehr steile Funktion der Übersättigung anzusetzen

$$\ln J \approx \ln J(c^*) + \frac{d \ln J}{dc} \Big|_{c^*} (c - c^*), \quad (4)$$

wobei wir für P/RT in der Gasphase jetzt die Konzentration c des gelösten Stoffes in mol/cm^3 einführen und c^* eine Bezugskonzentration nahe c bezeichnet. Die Übersättigung soll jetzt mit Γ bezeichnet und analog Gl. (2) durch

$$\Gamma \equiv \frac{c}{c_s} \Big|_x \quad (5)$$

definiert werden. Im Falle eines Ionenkristalls muß man für c und c_s das Produkt der Ionenkonzentrationen bzw. das Löslichkeitsprodukt einsetzen.

2. Kristallwachstum

Im allgemeinen ist das Wachstum eines Kristalls in einer übersättigten Lösung durch zwei Prozesse bestimmt:

a) den Transport der Gitterbausteine aus dem Inneren der Lösung an die Kristalloberfläche (Diffusion), und

b) den Einbau der Bausteine in das Kristallgitter (Phasengrenzreaktion).

Die einfachste Vorstellung geht auf NERNST⁶ zurück. Sie setzt voraus, daß an der Phasengrenze Kristall-Lösung keine Hemmung auftritt und daß die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls durch die Diffusion bestimmt wird. Unter der Annahme, daß man die Kristalle als kugelförmige Teilchen ohne ausgezeichnete Wachstumsflächen behandeln kann, folgt aus den Flußgleichungen für ideal verdünnte Lösungen für die Wachstumsgeschwindigkeit eines einzelnen Teilchens (die Zunahme der Molzahl pro Zeiteinheit)

$$\dot{n} = 4\pi r^2 D \frac{dc}{dq} \Big|_r, \quad (6)$$

worin r den Teilchenradius, D den Diffusionskoeffizienten und q den Abstand vom Teilchenmittelpunkt bezeichnet. Im Falle eines binären ein-einwertigen Elektrolyten muß man für D das harmonische Mittel

⁶ W. NERNST, Z. physik. Chem. 47 (1904) 52.

aus den Diffusionskoeffizienten der beiden Ionenarten einsetzen. Im quasistationären Zustand ist mit den beiden Randbedingungen

$$c(r) = c_r \quad \text{und} \quad c(\infty) = c_L \quad (7)$$

$$\left. \frac{dc}{dr} \right|_r = (c_L - c_r) \frac{1}{r}. \quad (8)$$

Damit wird

$$\dot{n} = 4 \pi D (c_L - c_r) r. \quad (9)$$

Aus der daraus resultierenden Volumenzunahme folgt

$$\dot{v} = V \dot{n} = 4 \pi r^2 \dot{r}; \quad V = \text{Molvolumen} \quad (10)$$

also

$$r dr = DV (c_L - c_r) dt. \quad (11)$$

In der Wahl von c_r liegt eine gewisse Unsicherheit. Im allgemeinen setzt man $c_r = c_s$, nimmt also an der Kristalloberfläche Sättigungskonzentration an. Bei Versuchen, in denen die Übersättigung schlagartig erzeugt wird, muß man dann aber die Abhängigkeit der Sättigungskonzentration vom Radius der Teilchen in Rechnung stellen. In der in dieser Arbeit gewählten Versuchsanordnung jedoch wächst die Konzentration c_L während der Keimbildung weiter an. Wir können dann die erhöhte Löslichkeit kleiner Teilchen vernachlässigen und gelangen so von Gl. (11) wie schon NEUMANN¹ zu der Gleichung

$$r(t) = [2DV(c_L - c_s)t]^{1/2}. \quad (12)$$

Daraus folgt zusammen mit Gl. (9)

$$\dot{n}(t) = 4 \pi (2V)^{1/2} [D(c_L - c_s)]^{3/2} t^{1/2} \quad (13)$$

und

$$n(t) = \frac{4\pi}{3} V^{1/2} [2D(c_L - c_s)]^{3/2} t^{3/2}. \quad (14)$$

Diese Integration ist nur für relativ kurze Zeiten nach der Keimbildung zulässig, solange die Konzentration c_L der Lösung noch nicht merklich abgenommen hat.

Ist die Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalls jedoch durch eine Phasengrenzreaktion bestimmt, so kann man die Wachstumsgeschwindigkeit unter Vernachlässigung der Gegenreaktion proportional der Oberfläche und der Konzentrationsdifferenz ($c_L - c_s$) ansetzen

$$\dot{n} = 4 \pi r^2 k (c_L - c_s). \quad (15)$$

Mit Gl.(10) folgt daraus

$$r(t) = k V (c_L - c_s) t \quad (16)$$

und

$$\dot{n}(t) = 4 \pi k^3 V^2 (c_L - c_s)^3 t^2 \quad (17)$$

bzw.

$$\dot{n}(t) = \frac{4 \pi}{3} k^3 V^2 (c_L - c_s)^3 t^3. \quad (18)$$

Zu diesen beiden Prozessen — Keimbildung und Kristallwachstum — tritt schließlich noch die Alterung des Niederschlages, bei der die kleinen Kristalle entweder aggregieren oder sich neben den größeren auf Grund ihrer erhöhten Löslichkeit wieder auflösen können. Da dieser Prozeß schon im submikroskopischen Bereich ablaufen kann, ist seine Erfassung besonders schwierig.

Wir haben zunächst versucht, eine Substanz zu finden, deren Wachstumsgeschwindigkeit durch die Diffusion bestimmt ist, sind aber in einer ausgedehnten Versuchsreihe zu dem Ergebnis gelangt, daß praktisch alle schwerlöslichen Elektrolyte mit Ausnahme des *AgCl* eine deutliche Hemmung an der Phasengrenze aufweisen.

Ganz allgemein wird man formulieren dürfen, daß für das Wachstum eines Kristalls drei Faktoren von Einfluß sind:

- a) Die Gitterform des Kristalls,
- b) der Solvatationszustand der Ionen (oder Moleküle) in der Lösung, und
- c) die Anwesenheit grenzflächenaktiver Stoffe (die sowohl inhibierende als auch katalysierende Wirkung haben können).

Diese Einflüsse lassen sich sehr schön an der Reihe schwerlöslicher ein-einwertiger Elektrolyte demonstrieren. Während beim Wachstum von *AgCl* nur sehr kleine Hemmungen auftreten, ist das Wachstum von *TlCl* (wahrscheinlich durch Tl^{3+} -Spuren) stark gehemmt, während *LiF* durch die starke Hydratation der beiden Ionenarten eine deutliche Hemmung und zugleich eine relativ hohe metastabile Grenze aufweist. Das Wachstum der Erdalkalisulfate ist sicher nicht diffusionsbestimmt. Diese Substanzen eignen sich jedoch besonders gut dazu, die Wirkung grenzflächenaktiver Stoffe zu demonstrieren: So kann ein *BaSO₄*-Niederschlag durch Th^{4+} -Spuren über Stunden kolloidal in Lösung gehalten werden.

Ob die Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalls diffusionsbestimmt ist oder nicht, kann man in vielen Fällen mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen während der Fällung entscheiden. Dazu muß man gleiche Volumina gleichkonzentrierter Lösungen der reagierenden Ionenarten möglichst schnell in einer Leitfähigkeitsmeßzelle zusammenrühren und die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit verfolgen. Die Überschreitung der metastabilen Grenze muß bei solchen Versuchen so gering sein, daß der Anlaufvorgang der Fällung gerade noch erfaßt werden kann. Zur Auswertung setzen wir

$$\dot{x} \approx \Lambda \dot{c}, \quad (19)$$

worin sich die Äquivalentleitfähigkeit Λ und \dot{c} auf die ausfallende Substanz beziehen. Da andererseits

$$\dot{c} = -Z\dot{n} \quad (20)$$

ist, Z = Zahl der Kristalle pro cm^3 der Lösung, kann man, die Konstanz der Teilchenzahl vorausgesetzt,

$$-x \propto \dot{n} \propto t^\nu \quad (21)$$

schreiben. Ist das Wachstum diffusionsbestimmt, so muß nach Gl. (13) $\nu = 0,5$, ist es durch eine Phasengrenzreaktion nach Gl. (15) bestimmt, so muß nach Gl. (17) $\nu = 2$ sein.

3. Fällungsversuche

(Alle Konzentrationsangaben in μ [mol/cm^3].)

Der Widerstand der Lösungen wurde in einer Zelle von $\approx 100 \text{ cm}^3$ Inhalt zwischen zwei kreisförmigen blanken Platinelektroden von 2 cm Durchmesser gemessen. Die Zellkonstante hatte bei 25°C den Wert $9,55 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Die Meßanordnung bestand aus einer Widerstands- und einer Kapazitätsdekade als Vergleichselemente; die beiden Brückenwiderstände (10Ω) waren in den RC-Generator eingebaut worden; die Strommessung erfolgte durch einen Ringmodulator und einen Oszillographen als Nullinstrument; diesen Geräten war ein Filter vorgeschaltet worden, um Störungen durch den Ortssender aus-

zuschalten. Die Anlage erlaubte eine relative Widerstandsmessung auf $10^{-3} \%$.⁷ Alle Messungen wurden mit 0,5 V und 1 kHz ausgeführt.

Das verwendete Wasser wurde einmal über $KMnO_4$ und KOH und anschließend in einer zweistufigen Quarzdestille destilliert. Die Eigenleitfähigkeit betrug mit geringen Schwankungen $1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Die Versuche wurden bei 25°C ausgeführt. Die Anfangskonzentration bei der $BaSO_4$ -Fällung betrug $2,5 \cdot 10^{-7} \mu \text{ BaSO}_4$. (In einer $2 \cdot 10^{-7} \mu \text{ BaSO}_4$ -Lösung verlief die Fällung schon zu langsam.) In der Zelle befanden sich 50 cm^3 einer $5 \cdot 10^{-7} \mu \text{ BaCl}_2$ -Lösung. Zugegeben wurden 50 cm^3 einer gleichkonzentrierten Na_2SO_4 -Lösung. Der Einfüllvorgang nahm etwa 2 Sekunden in Anspruch. Die Versuche führten nur dann zu reproduzierbaren Ergebnissen, wenn die Zelle nach jedem Versuch peinlich von haftenden Kristallen befreit wurde. Bei den $BaSO_4$ -Fällungen haben wir dazu frische Chromschwefelsäure, bei den $AgCl$ -Fällungen eine $Na_2S_2O_3$ -Lösung verwendet. Bei der $AgCl$ -Fällung betrug die Anfangskonzentration $2,5 \cdot 10^{-8} \mu \text{ AgCl}$. (In einer $2 \cdot 10^{-8} \mu \text{ AgCl}$ -Lösung verlief die Fällung schon zu langsam.) In der Zelle befanden sich hierbei 50 cm^3 einer $5 \cdot 10^{-8} \mu \text{ AgNO}_3$ -Lösung, zugegeben wurden 50 cm^3 einer gleichkonzentrierten $NaCl$ -Lösung.

Man befindet sich bei diesen Versuchen an der Grenze der Meßmöglichkeiten. Dennoch ergeben die Messungen eindeutig, daß bei beiden Salzen die Abscheidung zu Beginn der Fällung $\propto t^2$ abläuft. (Das Abbiegen der Kurven ist auf den Abbau der Übersättigung zurückzuführen. In Abb. 1c etwa nimmt die Konzentration in der Lösung innerhalb der ersten 300 Sekunden um ein Drittel ab.) Bemerkenswert ist jedoch, daß die Fällung des $AgCl$ praktisch ebenso schnell verläuft wie die des $BaSO_4$, obwohl die Übersättigung um eine Zehnerpotenz niedriger ist. Wesentlich ist auch, daß bei der $AgCl$ -Fällung schon eine geringe Erhöhung der Anfangskonzentration auf $3 \cdot 10^{-8} \mu \text{ AgCl}$ die Fällung erheblich beschleunigt (Abb. 1c) und daß dabei zu Anfang $-\dot{x} \propto t^{1/2}$ gilt, während bei der $BaSO_4$ -Fällung der Charakter der Kurve auch bei einer Erhöhung der Anfangskonzentration im wesentlichen unverändert bleibt. Wir entnehmen aus diesen Versuchen, daß die Hemmungen an der Phasengrenze der $AgCl$ -Kristalle wesentlich kleiner sind als die an der $BaSO_4$ -Kristalle

⁷ Für den Entwurf der Anlage sind wir Herrn Dr. L. DE MAYER zu Dank verpflichtet.

und daß wir in den weiter unten beschriebenen Versuchen mit diffusionsbestimmtem Wachstum der $AgCl$ -Kristalle rechnen dürfen. Als Abschätzung der Teilchenzahl ergibt sich aus Gl. (13) und (19) bis (21) für $AgCl$ bei $25^\circ C$ mit

$$V = 25,8 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$D = 1,82 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$$

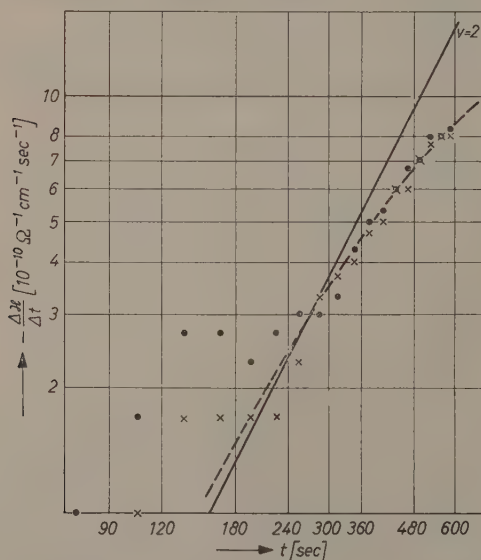
$$c_s = 1,25 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

und

$$A_\infty = 138,2 \frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}}$$

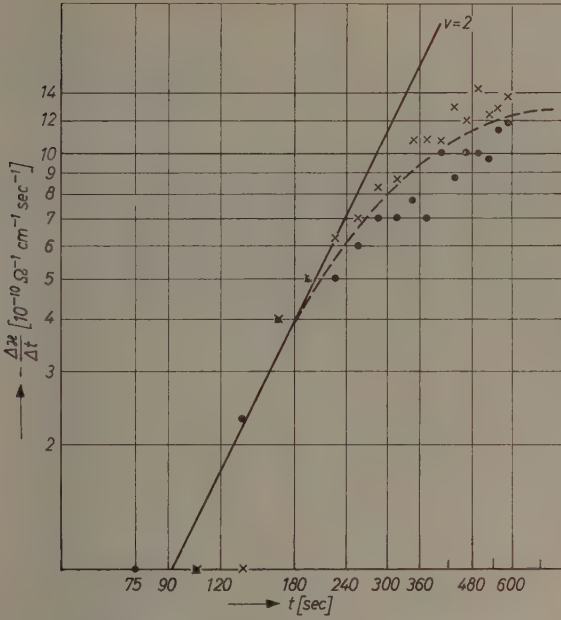
$$Z \approx - \frac{z}{2,24 \cdot 10^{-15} t^{1/2}}. \quad (22)$$

Abb. 1. Fällungsgeschwindigkeit unmittelbar nach der Keimbildung:

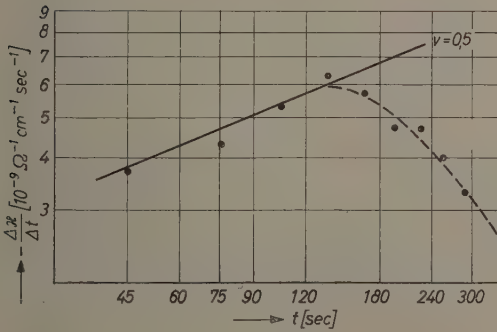


a) $BaSO_4$; Anfangskonzentration: $2,5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$

⁸ Berechnet aus $D = \frac{2 RT}{F^2} \frac{\lambda_{\infty}^{Ag} \lambda_{\infty}^{Cl}}{A_{\infty}^{AgCl}}$.



b) AgCl ; Anfangskonzentration: $2.5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$



c) AgCl ; Anfangskonzentration: $3.0 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$

Mit den Werten aus Abb. 1c ergibt sich daraus $Z \approx 2,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^3$ in der richtigen Größenordnung.

Alle anderen von uns untersuchten Substanzen — $PbSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, $TlCl$, LiF und $KClO_4$ — zeigten im wesentlichen das gleiche Verhalten wie $BaSO_4$.

In ihrer Fragestellung ähnliche Untersuchungen sind in den vergangenen Jahren mehrfach durchgeführt worden⁹. Bei der Mehrzahl dieser Arbeiten ging es jedoch um die Aufklärung des Kristallwachstums über längere Fällungszeiten hinweg, während uns lediglich das Wachstum unmittelbar nach der Keimbildung interessierte, da diese die endgültige Kristallzahl bei einer Fällung entscheidend bestimmt. Die Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalls ist um so größer, je höher die Übersättigung und je weiter die Kristallform von der Gleichgewichtsform entfernt ist. Beide Voraussetzungen sind aber unmittelbar nach der Keimbildung am besten erfüllt.

Wir kehren nun zur eigentlichen Fragestellung zurück: Um eine zur spontanen Keimbildung hinreichende Übersättigung experimentell zu erreichen, kann man auf verschiedenen Wegen vorgehen:

a) Man kann einmal die übersättigte Lösung durch direkte Mischung hinreichend konzentrierter Lösungen leichtlöslicher Salze der Reaktionspartner herstellen. Dieses Verfahren hat vor allem den Nachteil, daß während der Mischung beträchtliche Abweichungen vom vorgesehenen Mischungsverhältnis auftreten können.

b) Oder man kann die Lösungen durch Unterkühlen oder Einengen übersättigen. Diese Verfahren eignen sich vor allem für Wachstumsuntersuchungen an Einkristallen, da eine rasche und homogene Überschreitung, wie sie für Keimbildungsuntersuchungen notwendig ist, damit nur schwer zu realisieren ist.

⁹ a) C. W. DAVIES, G. H. NANCOLLAS und Mitarbeiter, Trans. Faraday Soc. **53** (1957) 1449 (dort auch frühere Arbeiten); b) V. K. LA MER und Mitarbeiter, J. Amer. Chem. Soc. **73** (1951) 380 (dort auch frühere Arbeiten); c) D. TURNBULL, Acta Metall. **1** (1953) 684; d) J. A. CHRISTIANSEN (und A. E. NIELSEN), Acta chem. scand. **8** (1954) 1665 (dort auch frühere Arbeiten); e) A. E. NIELSEN, Acta chem. scand. **12** (1958) 951 (dort auch frühere Arbeiten); f) W. G. COBBETT and C. M. FRENCH, Discuss. Faraday Soc. **18** (1954) 113; g) F. R. DUKE and L. M. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. **76** (1954) 1443; h) R. A. JOHNSON and J. D. O'ROURKE, Analytic. Chem. **27** (1955) 1699 (dort auch frühere Arbeiten); i) F. C. COLLINS and J. P. LEINWEBER, J. physic. Chem. **60** (1956) 389; j) K. H. LIESER und A. FABRIKANOS, Z. physik. Chem. Neue Folge (im Druck).

c) Schließlich kann man eine bei der Keimbildung beteiligte Ionenart in Gegenwart der zweiten durch eine chemische Reaktion in der Lösung homogen entstehen lassen¹⁰. Dazu bieten sich etwa für Untersuchungen an Erdalkalisulfaten die Zersetzung von $S_2O_8^{--}$, für die an $AgCl$ oder $TlCl$ die von Monochlorhydrin (3-Chlor-1,2-Propandiol) an. Wir haben zunächst diesen Weg eingeschlagen, sind aber dann zu dem Ergebnis gekommen, daß die fremden Ionen- oder Molekülarten, die bei diesem Verfahren als Ausgangs- oder Endprodukte auftreten, an den gebildeten Keimen adsorbiert werden und die Wachstumsgeschwindigkeit erheblich herabsetzen.

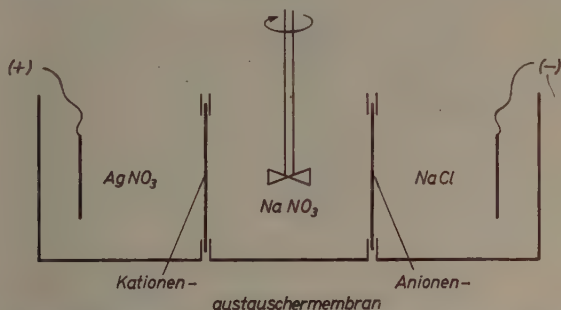


Abb. 2. Versuchsanordnung zur kontinuierlichen Erzeugung einer Übersättigung (schematisch)

d) Wir haben daher ein neues Verfahren entwickelt, das im Prinzip eine Umkehrung der Wasserentsalzung mit Hilfe von Ionenaustauschermembranen darstellt. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. Der Anodenraum ist durch eine Kationenaustauschermembran, der Kathodenraum durch eine Anionenaustauschermembran vom Mittelraum getrennt. Läßt man durch diese Anordnung einen elektrischen Strom in der angegebenen Richtung fließen, so treten aus dem Anodenraum die Ag^+ - und aus dem Kathodenraum die Cl^- -Ionen in den Mittelraum ein, während die dort schon vorhandenen Ionen wegen der Membranen nicht in die Elektrodenräume austreten können. Dadurch wächst im Mittelraum die $AgCl$ -Konzentration solange an, bis die metastabile Grenze überschritten wird und die Keimbildung einsetzt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß außer der geringen Elektrolytvorgabe ($10^{-7} \mu NaNO_3$)

¹⁰ Siehe dazu auch Zitat ^{9b}.

im Mittelraum keine fremden Ionen- oder Molekülararten anwesend sind und daß die Geschwindigkeit der Konzentrationszunahme \dot{c}_0 durch die angelegte Stromstärke einfach zu variieren ist.

Verwendet wurden Nalfilm Membranen der National Aluminate Corp., Chicago. Die Semipermeabilität und auch die Dichtigkeit der Membranen läßt sich durch EMK-Messungen prüfen. Verhalten sich

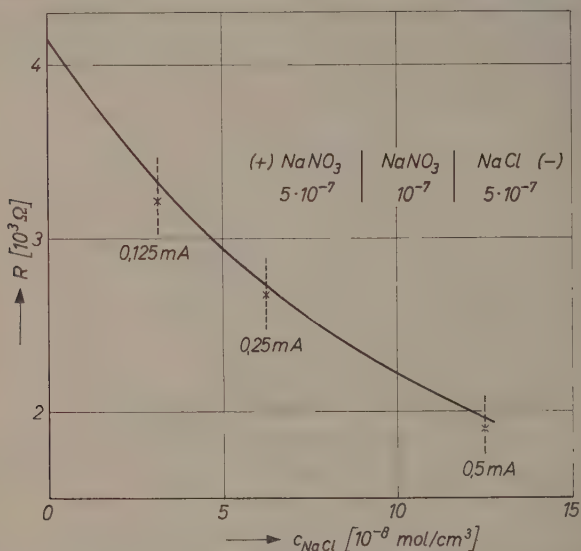


Abb.3. Zur Kontrolle der Ionenaustauschermembranen als ideale Elektroden;
——— Eichkurve

die beiden Membranen wie ideale Ag^+ - bzw. Cl^- -Elektroden, so gilt für die zeitliche Änderung der AgCl -Konzentration im Mittelraum (25 cm^3)

$$\dot{c}_0 = \frac{I}{Fv} = 4,15 \cdot 10^{-7} \cdot I \text{ mol/cm}^3 \text{ sec}, \quad (23)$$

wenn die Stromstärke I in Amp. angegeben wird. Um das Verhalten der Cl^- -Membran zu prüfen, wurden zunächst Versuche mit NaNO_3 statt AgNO_3 im Anodenraum durchgeführt. Nach 10 Minuten Stromdurchgang wurde dem Mittelraum eine Probe entnommen und deren Leitfähigkeit in einer Meßzelle bestimmt. Da eine absolute Leitfähigkeitsmessung bei diesen niedrigen Konzentrationen mit beträchtlichem Aufwand verbunden ist, wurde eine empirische Eichkurve der Meß-

zelle mit festgehaltener NaNO_3 - und variabler NaCl -Konzentration aufgenommen (Abb. 3). In diese Kurve wurden dann die Widerstände der Versuchslösungen in Abhängigkeit von den angelegten Stromstärken eingetragen. Die Übereinstimmung ist für unsere Zwecke ausreichend. Das gleiche gilt für Versuche zur Prüfung der Ag^+ -Membran, bei denen der Kathodenraum mit AgNO_3 statt NaCl gefüllt wurde. Wir haben bei diesen Versuchen festgestellt, daß die Membranen so lange semipermeabel arbeiten, so lange man H^+ - und OH^- -Ionen in den Lösungen vermeidet und zudem unter Stromdichten von $0,5 \text{ mA/cm}^2$

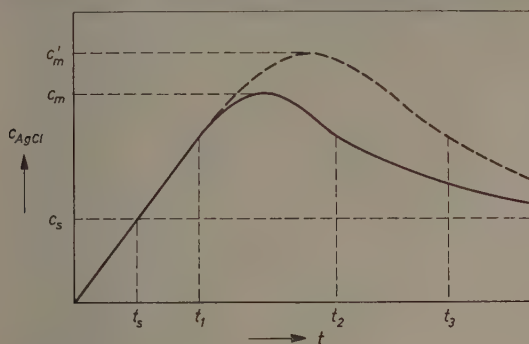


Abb. 4. Konzentration in der Lösung während der Keimbildungsperiode (schematisch). — im Falle diffusionsbestimmten Wachstums, --- im Falle einer Phasengrenzreaktion

bleibt. Bei größeren Stromdichten erfolgt die Keimbildung auch in den Poren der Membranen. Dadurch werden diese verstopft (Dunkelfärbung) und geben Keime an die Lösung ab. Unterhalb von $0,5 \text{ mA/cm}^2$ jedoch konnte eine heterogene Keimbildung an den Membranen nicht festgestellt werden.

Mit dieser Versuchsanordnung ergibt sich für unsere Versuche folgendes Bild¹¹: Als Folge des Stromdurchgangs wächst die AgCl -Konzentration im Mittelraum zunächst linear mit der Zeit an, bis zur Zeit t_s die Konzentration c_s einer gesättigten AgCl -Lösung erreicht wird. Nach Überschreitung der Sättigung ist jedoch die Übersättigung für eine merkbare Keimbildung noch nicht ausreichend, so daß die AgCl -Konzentration weiter anwächst. Mit zunehmender Übersättigung erreicht die KG schließlich eine ins Gewicht fallende Größe. Von da

¹¹ Siehe dazu wieder Zitat^{9b}.

an (t_1) werden der Lösung durch die Fällungsreaktion Ag^+ - und Cl^- -Ionen entzogen. Der weitere Verlauf wird nun entscheidend durch den Wachstumsmechanismus der Kristalle bestimmt.

Ist die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend, so bilden sich infolge des Weiterwachsens um die einzelnen Kristalle Diffusionshöfe mit verringerter $AgCl$ -Konzentration, also auch verringerter KG aus. Im weiteren Verlauf überlappen sich die einzelnen Höfe. Dadurch sinkt die mittlere KG ab und wird schließlich vernachlässigbar klein. Damit ist das Ende der Keimbildungsperiode erreicht (t_2). Anschließend findet nur noch ein Wachstum der so gebildeten Kristalle statt.

Liegt dagegen an den Phasengrenzen eine merkliche Hemmung vor, so wird die Konzentrationsabnahme in der Lösung nicht durch die Diffusion, sondern durch die Phasengrenzreaktion bestimmt. Da in diesem Fall die Abscheidung an den gebildeten Keimen langsamer erfolgt, steigt die Konzentration in der Lösung länger an als bei diffusionsbestimmtem Wachstum, bis dann wieder die Oberfläche aller Kristalle so groß geworden ist, daß die $AgCl$ -Abscheidung die Zufuhr übersteigt. Damit liegt auch das Konzentrationsmaximum c_m höher als im ersten Fall, und die Zahl der während der Keimbildungsperiode (von t_1 bis t_3) gebildeten Keime ist wegen Gl. (3) entsprechend höher (gegebenenfalls um Zehnerpotenzen). Aus diesen qualitativen Betrachtungen können wir schließen, daß die Zahl der Teilchen bei diffusionsbestimmtem Wachstum den unteren Grenzwert darstellen und daß sich jede Hemmung an den Phasengrenzen in einer Erhöhung der Teilchenzahl ausdrücken wird. Damit erklärt sich auch die kolloidale Natur des $BaSO_4$ -Niederschlages in Gegenwart von Th^{4+} -Ionen: Durch die Adsorption dieser Ionen wird die Wachstumsgeschwindigkeit der $BaSO_4$ -Keime stark herabgesetzt, und die Zahl der gebildeten Teilchen ist sehr viel größer als ohne diese Hemmung. Der Niederschlag bleibt kolloidal, weil sowohl die Umlösung als auch die Aggregation durch die Th^{4+} -Ionen weitgehend unterdrückt wird.

Sind aber die Lösungen nicht keimfrei, so wird es sich bei der beobachteten Keimbildung auch nicht um eine spontane Keimbildung handeln, sondern um eine an den vorliegenden Fremdkeimen, also mit wesentlich verringerter Keimbildungsarbeit. Die Zahl der Teilchen ist in diesem Fall bestimmt durch die Sauberkeit der Lösungen und durch eine quantitative Behandlung nicht mehr zu erfassen. Um den Einfluß solcher Fremdkeime möglichst klein zu halten — eine vollständige Reinigung der Lösungen ist praktisch ausgeschlossen —,

sind Untersuchungen an schwerlöslichen Substanzen vorzuziehen, da bei solchen Stoffen, wie die Rechnungen zeigen, unter sonst gleichen Bildungsbedingungen eine sehr viel höhere Teilchenzahl zu erwarten ist als bei leichter löslichen Substanzen.

In den oben beschriebenen Versuchen haben wir gesehen, daß unterhalb einer bestimmten Anfangskonzentration eine Fällung innerhalb der Versuchszeiten nicht mehr festzustellen war, obwohl die Anfangskonzentration, etwa beim $BaSO_4$, noch weit über der Sättigungskonzentration lag. Wir können aus dieser Tatsache schließen, daß die Fremdkeime in unseren Versuchen keine wesentliche Rolle spielen können, da ihr Einfluß linear mit der Verdünnung abnehmen sollte, eine metastabile Grenze mit dieser Eindeutigkeit also nicht auftreten dürfte.

4. Quantitative Behandlung

Für die quantitative Behandlung wollen wir annehmen, daß sich die Verarmungszonen um die einzelnen Kristalle so rasch überlappen, daß wir von der lokalen Konzentrationsverteilung absehen und statt dessen mit dem räumlichen Mittelwert $\bar{c}(t)$ der $AgCl$ -Konzentration rechnen dürfen. Die KG ist dann in hinreichender Näherung durch $\bar{c}(t)$ gegeben. Diese mittlere $AgCl$ -Konzentration ist gleich der Differenz zwischen der durch den Stromdurchgang pro cm^3 zugeführten ($\dot{c}_0 t$) und der durch die Fällungsreaktion pro cm^3 entfernten $AgCl$ -Menge:

$$\bar{c}(t) = \dot{c}_0 t - \int_{t_0}^t J(t') n(t, t') dt'. \quad (24)$$

In Gl. (24) bedeutet t' die Zeit der Bildung eines Keimes, $J(t')$ die KG zu diesem Zeitpunkt und $n(t, t')$ die Molzahl dieses wachsenden Kristalles zur Zeit t . Für die KG setzen wir nach Gl. (4)

$$J = J^* \exp \{ \beta (c - c^*) \} \quad \text{mit} \quad \beta \equiv \left. \frac{d \ln J}{d c} \right|_{c^*}. \quad (4)$$

Die Molzahl $n(t, t')$ hängt vom Wachstumsmechanismus ab. Für den Fall diffusionsbestimmten Wachstums gilt in sinngemäßer Abänderung von Gl. (14)

$$n(t, t') = \frac{4\pi}{3} V^{1/2} [2D(c_m - c_s)]^{3/2} (t - t')^{3/2}. \quad (14)$$

Wir setzen Gl.(4) und (14) in Gl.(24) ein und erhalten mit der Abkürzung

$$K = \frac{4\pi}{3} V^{1/2} [2D(c_m - c_s)]^{3/2} J^* \beta \quad (25)$$

$$\beta \bar{c}(t) = \beta \dot{c}_0 t - K \int_{-\infty}^t \exp \{\beta(\dot{c} - c^*)\} (t - t')^{3/2} dt'. \quad (26)$$

Wir haben dabei die untere Integrationsgrenze geändert. Dies ist jedoch ohne Belang, da der Integrand erst für $\bar{c} \approx c^* \approx c_m$ einen wesentlichen Beitrag liefert.

Nach Berechnung von $\bar{c}(t)$ aus Gl.(26) erhält man die Zahl $Z(t)$ der pro cm^3 zur Zeit t gebildeten Teilchen als Integral der KG über die Zeit

$$Z(t) = J^* \int_{t_s}^t \exp \{\beta(\bar{c} - c^*)\} dt'. \quad (27)$$

Wir führen jetzt die dimensionslosen Variablen

$$\vartheta = \beta(\dot{c}_0 t - c^*) \quad (28a)$$

$$\vartheta' = \beta(\dot{c}_0 t' - c^*) \quad (28b)$$

und $\varepsilon = \beta(\bar{c} - c^*) \quad (28c)$

ein. Dann wird aus Gl.(26)

$$\varepsilon(\vartheta) = \vartheta - \frac{K}{\beta^{5/2} \dot{c}_0^{3/2}} \int_{-\infty}^{\vartheta} \exp \{\varepsilon(\vartheta')\} (\vartheta - \vartheta')^{3/2} d\vartheta'. \quad (29)$$

Im Hinblick auf Gl.(4) ist das Produkt $J^* \exp \{-\beta c^*\}$ unabhängig vom speziellen Wert c^* . Somit sind auch die aus Gl.(26) und (27) berechneten Funktionen $\bar{c}(t)$ und $Z(t)$ unabhängig von dem speziellen Wert von J^* in der Nähe des Konzentrationsmaximums. Entsprechend der dadurch gegebenen Freiheit möge J^* durch die Gleichung

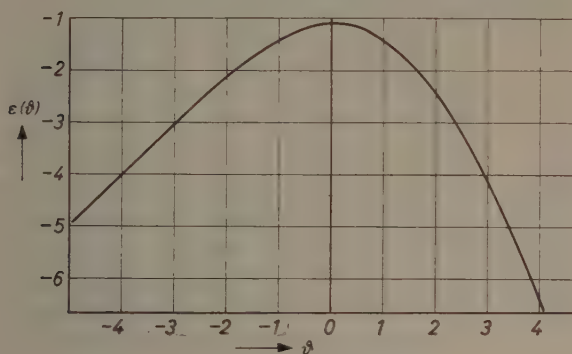
$$J^* = \frac{\beta^{3/2} \dot{c}_0^{3/2}}{\frac{4\pi}{3} V^{1/2} [2D(c_m - c_s)]^{3/2}} \quad (30)$$

bestimmt sein. Dann folgt aus Gl.(29)

$$\varepsilon(\vartheta) = \vartheta - \int_{-\infty}^{\vartheta} \exp \{\varepsilon(\vartheta')\} (\vartheta - \vartheta')^{3/2} d\vartheta'. \quad (31)$$

Diese Gleichung ermöglicht eine schrittweise Berechnung von $\varepsilon(\vartheta)$, beginnend mit $\varepsilon = \vartheta$ für hinreichend negative Werte von ϑ , z. B. $\vartheta = -10$, mit vernachlässigbarem Wert des Integrals in Gl.(31). Mit der Schrittbreite 0,5 und Annäherung des Integrals durch die SIMPSONSche Formel wurde die in Abb.5 dargestellte Funktion $\varepsilon(\vartheta)$ gewonnen. Wir setzen die Gln.(28a—c) und (30) in Gl.(27) ein und schreiben für die untere Integrationsgrenze ϑ_s , entsprechend der Zeit t , bei der die Sättigung der Lösung erreicht wird. Dann ergibt sich

$$Z(\vartheta) = \frac{\beta^{1/2} \dot{c}_0^{3/2}}{\frac{4\pi}{3} V^{1/2} [2D(c_m - c_s)]^{3/2}} \int_{\vartheta_s}^{\vartheta} \exp \{ \varepsilon(\vartheta') \} d\vartheta'. \quad (32)$$

Abb.5. $\varepsilon(\vartheta)$

Da der Integrand in Gl.(32) nur in der Umgebung des Maximums von $\varepsilon(\vartheta)$ wesentlich von Null verschieden ist, erhält man die Gesamtzahl der Teilchen pro cm^3 nach dem Ende der Keimbildungsperiode durch Auswertung des Integrals zwischen $\vartheta' = -\infty$ und $+\infty$ mit dem numerischen Wert 1,13. Damit folgt

$$Z \approx \frac{1,13 \beta^{1/2} \dot{c}_0^{3/2}}{\frac{4\pi}{3} V^{1/2} [2D(c_m - c_s)]^{3/2}} \quad (33)$$

$$\approx \frac{1,13 \dot{c}_0^{3/2}}{\frac{4\pi}{3} V^{1/2} [2D(c_m - c_s)]^{3/2} c_m^{1/2}} \left[\frac{d \ln J}{d \ln c} \Big|_{c_m} \right]^{1/2}. \quad (34)$$

Für $c_s \ll c_m$ kann man dafür auch

$$Z \approx \frac{1,13 \dot{c}_0^{3/2}}{\frac{4\pi}{3} V^{1/2} (2D)^{3/2} c_m^2} \left[\frac{d \ln J}{d \ln c} \Big|_{c_m} \right]^{1/2} \quad (35)$$

schreiben¹². Wir haben dabei das Ungleichheitszeichen eingesetzt, weil nach unseren Überlegungen die Zahl der Teilchen bei diffusionsbestimmtem Wachstum den unteren Grenzwert darstellt und sich jede Hemmung an den Phasengrenzen in einer Erhöhung der Teilchenzahl ausdrücken sollte. Eine Berechnung der Teilchenzahl beim Vorliegen einer solchen Hemmung ist wegen der Unkenntnis der Reaktionsgleichung nicht möglich.

5. Auswertung

Das Ergebnis sagt in Übereinstimmung mit der Erfahrung aus, daß die Zahl der gebildeten Kristalle um so größer ist, je schneller die Bildung

des Niederschlages erfolgt (\dot{c}_0) und je unlöslicher die Substanz ist (c_m). Um das Ergebnis auch quantitativ zu verifizieren, müssen wir erreichen, daß alle gebildeten Kristalle auch mikroskopische Größe erreichen. Denn je schwerer löslich eine Substanz ist, desto niedriger ist auch die absolute Konzentration, bei der die Keimbildung einsetzt. Ist dann aber nicht genügend Material in der Lösung vorhanden, so wachsen nur einige Kristalle, die auf Grund

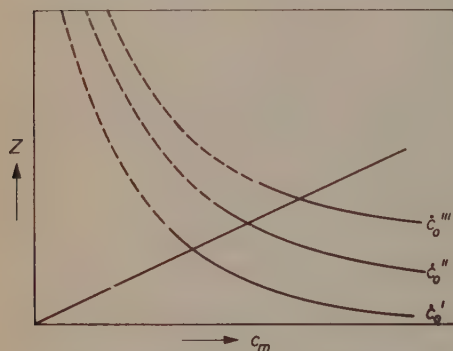


Abb. 6. Zur Diskussion der Teilchenzahl in Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen (schematisch)

irgendwelcher Zufälligkeiten einen gewissen Vorsprung haben, heran, während die anderen schon im submikroskopischen Bereich „verhungern“.

Eine quantitative Abschätzung läßt sich folgendermaßen ausführen: Die Molzahl eines einzelnen Kristalles, Kugelform vorausgesetzt, beträgt

$$n = \frac{4\pi}{3V} r^3. \quad (36)$$

¹² Die vorstehenden Rechnungen sind einem unveröffentlichten Manuskript von C. WAGNER (1957) entnommen.

Den Radius, mit welchem ein Kristall in einer Blutzählkammer bei Dunkelfeldbeleuchtung als Beugungsscheibchen eindeutig erkennbar wird, schätzen wir auf

$$r_{\min} = 1,5 \cdot 10^{-5} c_m.$$

Das bedeutet, daß zur Ausbildung aller Kristalle

$$\bar{n} = Z \frac{4\pi}{3V} 3,4 \cdot 10^{-15} \quad (37)$$

Mole der Substanz vorhanden gewesen sein müssen. Wir werden ganz sicher gehen, wenn wir fordern, daß diese Menge schon zum Zeitpunkt der Keimbildung vorliegt, wenn wir also

$$c_m \geq Z \frac{4\pi}{3V} 3,4 \cdot 10^{-15} \quad (38)$$

schreiben, bzw.

$$Z \leq \frac{9V}{4\pi} 10^{14} c_m. \quad (39)$$

Tragen wir nun Z nach Gl.(35) gegen c_m auf, so erhalten wir eine Kurvenschar mit \dot{c}_0 als Parameter, wie sie in Abb.6 schematisch dargestellt ist. Gl.(39) ergibt in der gleichen Darstellung eine Gerade. Zu jedem Stoff, also zu jedem c_m , existiert demnach ein \dot{c}_0 , unterhalb dessen wir erst die nach Gl.(35) berechnete Teilchenzahl erwarten dürfen. Für diese zu jedem c_m gehörige obere Grenze für \dot{c}_0 ergibt sich

$$\dot{c}_0 \leq \frac{3 \cdot 10^{10} V D c_m^2}{\left(\frac{d \ln J}{d \ln c} \bigg|_{c_m} \right)^{1/3}}. \quad (40)$$

Für alle \dot{c}_0 , die oberhalb dieser Grenze liegen, ist die Zahl der gebildeten Keime so groß, daß die in der Lösung vorhandene Stoffmenge nicht ausreicht, um alle diese Keime zu mikroskopischen Kristallen heranwachsen zu lassen. Daraus ergibt sich unmittelbar das wichtige Ergebnis, daß eine Berechnung der Teilchenzahl in dieser Form nur bei hinreichend langsamen Phasenumwandlungen sinnvoll ist.

Man könnte natürlich an Versuche denken, bei denen zunächst sehr kleine Teilchen unterhalb der mikroskopischen Nachweisbarkeit gebildet werden, die man dann durch weitere Stoffzufuhr wachsen läßt, bis sie eine hinreichende Größe erreicht haben. Praktisch sind diese Versuche jedoch nicht gut durchführbar, da bei konstanter Stoffzufuhr der Radius eines einzelnen Teilchens proportional $t^{1/3}$ wächst. Das bedeutet, daß zur Vergrößerung um einen ins Gewicht fallenden

Faktor sehr große Zeiten erforderlich sind. Während dieser Zeit besteht aber die Gefahr einer Verringerung der Teilchenzahl durch eine Alterung des Niederschlages, da die relativen Löslichkeitsunterschiede zwischen den einzelnen Teilchen um so größer sind, je kleiner der mittlere Radius dieser Teilchen ist.

In Gl.(34) bzw. (35) sind alle Größen bis auf $\frac{d \ln J}{d \ln c}$ meßbar. Diese Größe können wir nur abschätzen. Und zwar ist in Gl.(3)

$$B = 17,6 \left(\frac{\sigma}{T} \right)^3 V^2. \quad (41)$$

Dieser Ausdruck kann aber wegen der Unkenntnis der Grenzflächenenergie σ zwischen Kristall und Lösung nicht berechnet werden. Wir setzen daher als obere Grenze von $\frac{d \ln J}{d \ln c}$ den Wert ein, der von VOLMER¹³ bei der Kondensation von Wasser aus der Gasphase gefunden worden ist. Damit ergibt sich

$$1,41 < \left(\frac{d \ln J}{d \ln c} \Big|_{c_m} \right)^{1/2} < 9. \quad (42)$$

Wichtig für die Bestätigung der Theorie ist vor allem, die Abhängigkeit der Teilchenzahl von der Bildungsgeschwindigkeit \dot{c}_0 zu messen und die Potenz (3/2) nachzuprüfen.

6. Vergleich mit dem Experiment

Bei unseren Versuchen, in denen die Übersättigung durch eine homogene chemische Reaktion in der Lösung erzeugt wurde, war die Teilchenzahl (in nicht gerührten Lösungen) um Größenordnungen kleiner als nach Gl.(34) erwartet.

Das Auftreten des Niederschlages wurde in einem kugelförmigen Glaskolben von etwa 100 cm³ Inhalt beobachtet. In die Wandung dieses Gefäßes waren zwei einander gegenüberliegende Einbuchtungen eingeblasen worden, um die Spiegelung des durchfallenden Lichtes an den Glaswänden herabzusetzen. Das „Dunkelfeld“ wurde senkrecht zum Lichtkegel mit einem Stereomikroskop beobachtet.

a) BaSO₄-Fällung

Wir hatten zunächst beabsichtigt, die SO₄[—]-Ionen in der Lösung mittels einer Reduktion von S₂O₈[—] durch Br[—] entstehen zu lassen. Bei Vorversuchen stellte sich jedoch heraus, daß die hydrolytische

¹³ Siehe Zitat ¹, S. 137.

Zersetzung des S_2O_8 — bei $75^\circ C$ so rasch verläuft, daß die erwünschte Zersetzungsgeschwindigkeit auch ohne Br^- -Zusatz erreicht werden konnte. In dem Kolben befanden sich zunächst 99 cm^3 einer $BaCl_2$ - HCl -Lösung. Die Lösungen waren vorher 20 Minuten lang mit etwa 20000 g zentrifugiert worden. Zu Beginn des Versuches wurden dieser Lösung 1 cm^3 einer frisch bereiteten, 10 Minuten zentrifugierten $K_2S_2O_8$ -Lösung zugegeben und die Lösung dann vermittels eines kurzen kräftigen Luftstromes vermischt. In dem Kolben befanden sich dann 100 cm^3 einer

$$\begin{aligned} &10 \cdot 10^{-7} \mu \text{ BaCl}_2 \\ &5 \cdot 10^{-7} \mu \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \\ \text{und } &1 \cdot 10^{-7} \mu \text{ HCl-Lösung.} \end{aligned}$$

Die Zersetzungsgeschwindigkeit wurde mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bestimmt, wobei sich $CaCl_2$ statt $BaCl_2$ in der Lösung befand.

b) $AgCl$ -Fällung

Monochlorhydrin ($MClH$) zerfällt in alkalischer Lösung in Glyzerin und HCl . Die Geschwindigkeit dieser Reaktion läßt sich durch den pH und die Temperatur der Lösung bequem steuern. Um die Bildung von Ag_2O zu vermeiden, haben wir die Versuche in einer schwach gepufferten Lösung vom $pH \approx 9$ bei $50^\circ C$ ausgeführt. In dem Kolben befanden sich hierbei 95 cm^3 einer $AgNO_3$ — $Na_2B_4O_7$ -Lösung. Zu Beginn des Versuches wurden dieser Lösung 5 cm^3 einer frisch bereiteten $MClH$ -Lösung zugegeben. In dem Kolben befanden sich dann 100 cm^3 einer

$$\begin{aligned} &1 \cdot 10^{-7} \mu \text{ AgNO}_3 \\ &1 \cdot 10^{-6} \mu \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \\ \text{und } &2,5 \cdot 10^{-6} \mu \text{ MClH-Lösung.} \end{aligned}$$

Die Zersetzungsgeschwindigkeit wurde wieder mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bestimmt, wobei sich $NaNO_3$ statt $AgNO_3$ in der Lösung befand.

Unmittelbar nach Vermischen der beiden reagierenden Lösungen war das Sichtfeld praktisch optisch leer. Nach einiger Zeit, während in der Lösung SO_4 — bzw. Cl^- -Ionen gebildet wurden, begann es sich aufzuhellen, ohne daß diskrete Lichtpunkte unterschieden werden konnten. Danach erst erreichten die Kristalle mikroskopische Größe und wurden als einzelne Partikel sichtbar. Zugleich wurde die

Konzentration in der Lösung durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt. Dabei stellte sich heraus, daß der Niederschlag schon beträchtliche Zeiten vor dem Maximum der SO_4^{--} - bzw. Cl^- -Konzentration (vgl. Abb.4) auftrat, und daß die Konzentration wesentlich langsamer wieder abnahm, als man bei diffusionsbestimmtem Wachstum annehmen sollte. Das Bild änderte sich grundsätzlich, wenn das System gestört wurde. Dazu reichte schon das langsame Umrühren mit einem Glasstab aus. Dann wurden schlagartig sehr viele neue Teilchen sichtbar, und die Konzentration der Lösung nahm rasch ab. Diesen „Rühreffekt“ (der auch durch andere mechanische Störungen wie Ultraschall ausgelöst werden kann) führen wir darauf zurück, daß die beim chemischen Verfahren als Ausgangs- oder Endprodukte auftretenden Ionen oder Moleküle an der Oberfläche der Keime adsorbiert werden. Dadurch wird das Wachstum wesentlich gehemmt, und die Zahl der gebildeten Keime wächst rasch an, ohne daß die Konzentration in der Lösung merklich erniedrigt wird. Die mechanische Störung führt dann wahrscheinlich zu einer Aggregation der submikroskopischen Kristalle (analog der Beschleunigung der Koagulation durch Rührung).

Der Rühreffekt läßt sich zu jedem Zeitpunkt zwischen dem Auftreten der ersten Kristalle und dem Verbrauch der Kationenvorgabe demonstrieren. In der Umgebung des Konzentrationsmaximums, in der das System außerordentlich labil ist, genügt oft schon das einfache Eintauchen eines Glasstabes zu seiner Auslösung. Nach dem Verbrauch der Kationenvorgabe (in unseren Versuchen nach etwa 10^3 Sekunden) bleibt die Teilchenzahl unabhängig von Störungen praktisch konstant. Wir haben den Rühreffekt zu verschiedenen Zeiten nach dem Auftreten der ersten Kristalle ausgelöst und die dann ausfallenden Kristalle gezählt. Für die Versuche mit $AgCl$ ergab sich dabei eine Kurve, wie sie in Abb.7 in den Größenordnungen richtig dargestellt ist. Man sieht, daß die submikroskopischen Teilchen mit wachsenden Zeiten entweder durch Umlösung oder Aggregation langsam verschwinden und daß nach etwa 10^3 Sekunden wieder die gleiche Zahl von Teilchen erreicht ist, wie sie auch gezählt wird, wenn man das System während der ganzen Versuchsdauer nicht stört. In jedem Fall war die Zahl sehr schlecht reproduzierbar und die Versuchsanordnung daher für unsere Zwecke ungeeignet¹⁴.

¹⁴ Die näheren Einzelheiten dieser Versuche sollen hier aus Platzgründen nicht dargestellt werden.

Bei den Versuchen, in denen die Übersättigung durch elektrische Überführung erzeugt wurde, sind außer der geringen Elektrolytvorgabe im Mittelraum (zur Erreichung einer Anfangsleitfähigkeit)

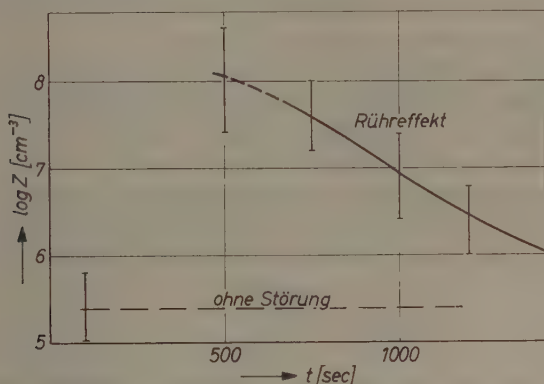


Abb. 7. Der „Rühreffekt“ bei der Fällung von $AgCl$

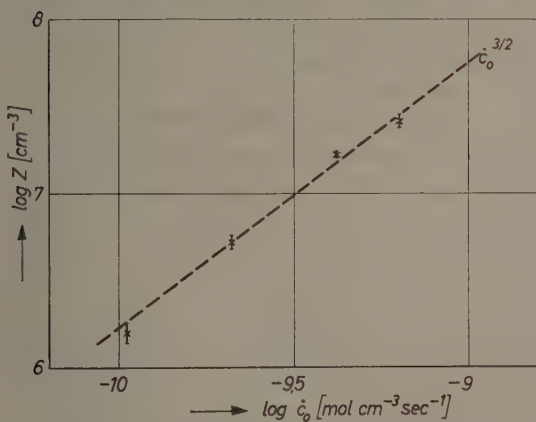


Abb. 8. Teilchenzahl in Abhängigkeit von der Bildungsgeschwindigkeit des Niederschlages bei $AgCl$. Die Neigung der Geraden entspricht einer Proportionalität von Z mit $\dot{c}_0^{3/2}$ gemäß Gl. (34)

keine fremden Ionen oder Moleküle vorhanden. Eine Leitfähigkeitsmessung konnte wegen der sehr niedrigen Konzentrationen in unmittelbarer Nähe der gut leitenden Membranen nicht ausgeführt werden. Auch hierbei wurde die Lösung senkrecht zu einem

durchfallenden Lichtbündel beobachtet. Der Niederschlag trat bei diesen Versuchen nach gut reproduzierbaren Zeiten sogleich deutlich auf. Die Teilchen wurden zu verschiedenen Zeiten nach Auftreten des Niederschlages ausgezählt und erwiesen sich dabei über 10^3 Sekunden hinweg als innerhalb des Meßfehlers konstant.

Die Auszählung der Kristalle erfolgte in einer Blutzählkammer von 0,1 mm Tiefe mit doppelter NEUBAUER-Teilung. Dazu wurde ein Tropfen der Lösung mit einem Glasstab in die Zählkammer überführt und das Zählnetz im Dunkelfeld in einem Mikroskop beobachtet.

In Abb. 8 ist das Ergebnis — der Logarithmus der Teilchenzahl Z gegen den Logarithmus der Bildungsgeschwindigkeit \dot{c}_0 — aufgetragen. Durch die vier Meßwerte ist eine Gerade gelegt, die der $3/2$ -Potenz der Bildungsgeschwindigkeit entspricht. Jeder Meßwert stellt das Mittel aus mindestens drei Messungen dar. Die maximalen Abweichungen sind durch Striche angedeutet. Eine Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit war aus experimentellen Gründen nicht möglich, da die Membranen bei Stromdichten oberhalb $0,5 \text{ mA/cm}^2$ nicht mehr einwandfrei arbeiteten. Zudem wäre eine weitere Erhöhung insofern nicht sinnvoll gewesen, als wir uns damit aus dem nach Gl. 39 zulässigen Meßbereich hinausbewegt hätten. Für AgCl muß danach $Z \leq 5,5 \cdot 10^7$ bleiben.

Setzt man den Zeitpunkt der maximalen Übersättigung c_m mit dem Auftreten des Niederschlages t_b gleich, so ergibt sich

$\dot{c}_0 \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{sec}} \right]$	$t_b (= t_m) [\text{sec}]$	$c_m \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right]$
$1,04 \cdot 10^{-10}$	≈ 300	$\approx 3,1 \cdot 10^{-8}$
$2,08 \cdot 10^{-10}$	≈ 150	$\approx 3,1 \cdot 10^{-8}$
$4,15 \cdot 10^{-10}$	≈ 60	$\approx 2,5 \cdot 10^{-8}$
$6,23 \cdot 10^{-10}$	≈ 40	$\approx 2,5 \cdot 10^{-8}$

Darin besitzen die Messungen bei den höheren Stromstärken das größere Gewicht, da sich der Niederschlag dabei schneller ausbildete, der Beobachtungsfehler also kleiner war. Die Sättigungskonzentration des AgCl ist für 25°C mit $1,25 \cdot 10^{-8} \mu$ angegeben. Demnach liegt die metastabile Grenze bei

$$\Gamma_m \approx \frac{([\text{Ag}][\text{Cl}])_m}{([\text{Ag}][\text{Cl}])_s} \approx 4.$$

Für die Zahl Z der Teilchen ergeben sich aus Gl. (34) zusammen mit der Abschätzung Gl. (42) für $\dot{c}_0 = 2,08 \cdot 10^{-10}$ mol/cm³sec die Grenzen

$$4,5 \cdot 10^6 \leq Z \leq 2,9 \cdot 10^7.$$

Gefunden wurden $5,25 \cdot 10^6$ Kristalle/cm³. Diese Übereinstimmung ist angesichts der vielen Näherungen in der Theorie außerordentlich befriedigend.

Wollte man aus dem experimentellen Ergebnis auf die Größe von $\frac{d \ln J}{d \ln c}$ schließen, so ergäbe sich, daß der zweite Summand in Gl. (3) $\approx 0,7$ sein müßte. Mit Gl. (41) folgte daraus für die effektive Grenzflächenspannung

$$\sigma \approx 17 \left[\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} \right].$$

Dieses Ergebnis erhält man auch, wenn man nach VOLMER⁴ von Gl. (1) ausgeht, $\ln J = 0$ setzt und daraus zusammen mit der gemessenen Übersättigung σ berechnet. Ob diesem Ergebnis eine physikalische Bedeutung zukommt, läßt sich solange nicht übersehen, wie die Frage der Anwendbarkeit von Gl. (1) in dieser expliziten Form auf kondensierte Systeme nicht geprüft worden ist. Allgemeines Interesse gewinnt diese Frage auch durch die Tatsache, daß bei nicht vollständig mischbaren binären Mischungen flüssiger Nichtelektrolyte die Entmischung im allgemeinen unmittelbar nach Überschreiten der Sättigungskonzentration einsetzt. Da hierbei die makroskopische Grenzflächenspannung meßbar ist, ergibt sich aus dieser Tatsache eine krasse Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment, die noch einer Klärung bedarf. Untersuchungen über dieses Problem sind zur Zeit im Gang.

Herrn Prof. Dr. C. WAGNER, der diese Untersuchungen anregte und die quantitative Behandlung beitrug, bin ich zu großem Dank verpflichtet. Außerdem möchte ich Frau H. WINKLER und Herrn H. SCHLICHTE für ihre zuverlässige Hilfe bei den Experimenten danken.

Diffusion und Sedimentation in beliebigen fluiden Systemen

Von

R. HAASE

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 16. 1. 60)

Es wird für fluide Medien der Zusammenhang zwischen den Diffusionskoeffizienten und den Sedimentationskoeffizienten abgeleitet. Diese Formel entspricht zwar einer schon bekannten Beziehung, ist aber nunmehr auf beliebige fluide Mischungen, z. B. auch auf Elektrolytlösungen anwendbar. Außerdem wird gezeigt, daß sich der genannte Zusammenhang bereits aus den Gleichgewichtsbedingungen der klassischen Thermodynamik ergibt. Schließlich wird darauf hingewiesen, in welchen Fällen eine solche einfache Deduktion eines Zusammenhangs zwischen Transportkoeffizienten grundsätzlich möglich ist.

1. Sedimentationsgleichgewicht

Wir beginnen unsere Ausführungen mit der Diskussion der Gleichgewichtsbedingungen für ein isotropes System, das sich in einem Gravitations- oder Zentrifugalfeld befindet. In diesem System können sowohl ungeladene als auch geladene Teilchenarten vorkommen. Bei Vorhandensein geladener Teilchen (Ionen und Elektronen) soll das Medium ein Elektrizitätsleiter sein. Außerdem sollen beliebige chemische Reaktionen zwischen den verschiedenen Partikelsorten möglich sein.

Es sei T die absolute Temperatur, P der Druck, ϱ die Dichte, \vec{g} die Erd- oder Zentrifugalbeschleunigung, ν_{ir} der stöchiometrische Koeffizient der Teilchenart i in der chemischen Reaktion r , μ_i das chemische Potential der Partikelsorte i , n die Zahl der Teilchenarten, R die Anzahl der unabhängigen Reaktionen, M_i die Molmasse (das „Molekulargewicht“) der Teilchenart i , V_i das partielle Molvolumen der Partikelart i , z_i die elektrochemische Valenz der Teilchensorte i (positiv für Kationen, negativ für Anionen und Null für neutrale Molekülarten),

F die FARADAYSche Konstante und φ das elektrische Potential. Es lassen sich dann, wie im Anhang gezeigt wird, aus der klassischen Thermodynamik folgende Gleichgewichtsbedingungen ableiten, die für jedes Volumenelement des betrachteten kontinuierlichen Systems gelten:

$$\text{grad } T = 0 \text{ (thermisches Gleichgewicht),} \quad (1.1)$$

$$\text{grad } P = \varrho \vec{g} \text{ (mechanisches Gleichgewicht),} \quad (1.2)$$

$$\sum_{i=1}^n v_{ir} \mu_i = 0 \quad (r = 1, 2, \dots, R) \text{ (chemisches Gleichgewicht),} \quad (1.3)$$

$$(M_i - V_i \varrho) \vec{g} = (\text{grad } \mu_i)_{T, P} + z_i F \text{ grad } \varphi \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (1.4)$$

Die Indices bei $\text{grad } \mu_i$ zeigen an, daß die Gradientenbildung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck zu erfolgen hat. Die rechte Seite von Gl.(1.4) stellt also den Gradienten des elektrochemischen Potentials der Teilchenart i nach Abzug der Terme mit $\text{grad } T$ und $\text{grad } P$ dar.

Diese Beziehungen, insbesondere Gl.(1.4), beschreiben das *Sedimentationsgleichgewicht*. Dementsprechend bedeutet φ den Gleichgewichtswert des Sedimentationspotentials.

Wir behandeln zunächst ein *binäres System*, d. h. ein System aus zwei Komponenten, wobei der Begriff „Komponenten“ im Sinne der Phasenregel zu verstehen ist. Im einfachsten Falle entsprechen den beiden Komponenten zwei ungeladene Teilchenarten (1 und 2). Dann folgt aus Gl.(1.4) sofort:

$$(M_1 - V_1 \varrho) \vec{g} = (\text{grad } \mu_1)_{T, P}, \quad (1.5)$$

$$(M_2 - V_2 \varrho) \vec{g} = (\text{grad } \mu_2)_{T, P}. \quad (1.6)$$

Es läßt sich nun zeigen, daß diese beiden Gleichungen für beliebige binäre Systeme (bei denen die Zahl der Teilchenarten infolge von Dissoziation, Assoziation, Solvation usw. die Komponentenzahl übersteigt) gültig bleiben, falls man die Indices 1 und 2 auf die *Komponenten* bezieht. Wir erbringen den Beweis der Anschaulichkeit halber nur für ein spezielles, aber sehr wichtiges Beispiel.

Die Komponente 1 sei ein neutrales Lösungsmittel, das nur einer Partikelsorte (1) entspricht. Die Komponente 2 hingegen sei ein binärer

(d. h. in zwei Ionenarten dissoziierender) Elektrolyt, der aus undissoziierten Molekülen (Teilchenart u), Kationen (Teilchenart $+$) und Anionen (Teilchenart $-$) besteht. Dann folgt zunächst aus Gl.(1.4):

$$(M_1 - V_1 \varrho) \vec{g} = (\text{grad } \mu_1)_{T, P}, \quad (1.7)$$

$$(M_+ - V_+ \varrho) \vec{g} = (\text{grad } \mu_+)_{T, P} + z_+ F \text{grad } \varphi, \quad (1.8)$$

$$(M_- - V_- \varrho) \vec{g} = (\text{grad } \mu_-)_{T, P} + z_- F \text{grad } \varphi, \quad (1.9)$$

$$(M_u - V_u \varrho) \vec{g} = (\text{grad } \mu_u)_{T, P}. \quad (1.10)$$

Bezeichnet man mit v_+ und v_- die Zerfallszahlen (Zahl der Kationen bzw. Anionen, in die ein Elektrolytmolekül zerfällt), so findet man weiterhin bei Beachtung von Gl.(1.3):

$$\mu_u = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \text{ (Dissoziationsgleichgewicht)}, \quad (1.11)$$

$$V_u = v_+ V_+ + v_- V_-, \quad M_u = v_+ M_+ + v_- M_-, \quad (1.12)$$

$$v_+ z_+ + v_- z_- = 0 \text{ (Elektroneutralitätsbedingung)}, \quad (1.13)$$

$$\mu_u = \mu_2, \quad V_u = V_2, \quad M_u = M_2. \quad (1.14)$$

Multiplikation von Gl.(1.8) bzw. Gl.(1.9) mit v_+ bzw. v_- und anschließende Addition führt bei Berücksichtigung von Gl.(1.11) bis (1.13) auf Gl.(1.10), die auf Grund von Gl.(1.14) mit Gl.(1.6) identisch ist. Die Gln.(1.5) und (1.6) bleiben also bestehen, wenn man sie auf die Komponenten (nicht auf die einzelnen Teilchenarten) bezieht.

In ähnlicher Weise läßt sich generell begründen, daß für ein *Mehrstoffsystem*, das aus N Komponenten besteht, an die Stelle der n Gleichungen (1.4) folgende N Gleichungen gesetzt werden dürfen:

$$(M_i - V_i \varrho) \vec{g} = (\text{grad } \mu_i)_{T, P} \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (1.15)$$

Die Gleichungen (1.15) verallgemeinern die Beziehungen (1.5) und (1.6). In dieser Komponenten-Darstellungsweise kommen naturgemäß die Bedingungen (1.3) für das chemische Gleichgewicht und der aus Gl.(1.4) ableitbare Ausdruck für das Sedimentationspotential nicht explizit vor*.

* Der Fall, daß die Anzahl der unabhängig wandernden Stoffe nicht mit der Komponentenzahl übereinstimmt, wird behandelt bei R. HAASE und H. SCHÖNERT, Z. Elektrochem. (im Druck).

2. Irreversible Prozesse in isothermen fluiden Medien

Wir betrachten ein isothermes fluides Medium, in dem die Bedingungen für das lokale mechanische Gleichgewicht und für das lokale chemische Gleichgewicht überall erfüllt sind. Dann gelten die Beziehungen (1.1) bis (1.3). Das Sedimentationsgleichgewicht, d.h. die Gleichgewichtsverteilung der einzelnen Teilchenarten bzw. Komponenten, sei aber noch nicht erreicht. Dann sind die Beziehungen (1.4) bzw. (1.15) ungültig. Es spielen sich jetzt erfahrungsgemäß in jedem Volumenelement irreversible Vorgänge ab: *Sedimentation*, d. h. Stoffwanderung auf Grund des äußeren Feldes, und *Diffusion*, d. h. Materietransport durch die Konzentrationsgradienten.

Um diese Prozesse quantitativ beschreiben zu können, führen wir für jede Komponente i einen *Diffusionsstrom* (Vektor der Diffusionsstromdichte)

$$\vec{J}_i \equiv c_i (\vec{v}_i - \vec{w}) \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.1)$$

ein. Hierin bedeutet c_i die molare Volumenkonzentration der Komponente i , \vec{v}_i die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen der Komponente i und \vec{w} die „mittlere Volumengeschwindigkeit“

$$\vec{w} \equiv \sum_{i=1}^N c_i V_i \vec{v}_i \quad (2.2)$$

Aus Gl. (2.1) und (2.2) folgt mit Hilfe der Beziehung

$$\sum_{i=1}^N c_i V_i = 1 \quad (2.3)$$

die Identität:

$$\sum_{i=1}^N V_i \vec{J}_i = 0. \quad (2.4)$$

Ebenso erhält man auf Grund von Gl. (2.3) aus der Beziehung

$$\sum_{i=1}^N c_i d V_i = 0 \quad (T, P \text{ const}) \quad (2.5)$$

die Identität:

$$\sum_{i=1}^N V_i \text{grad } c_i = 0 \quad (\text{grad } T = 0, \text{grad } P = 0). \quad (2.6)$$

Es gibt also bei N Komponenten nur $N - 1$ unabhängige Diffusionsströme und Konzentrationsgradienten. Wir werden daher im folgenden die Vektoren \vec{J}_1 und $\text{grad } c_1$ als abhängige Größen behandeln.

Bei *binären Systemen* findet man im Falle der Sedimentation Proportionalität zwischen der relativen Sedimentationsgeschwindigkeit $\vec{v}_2 - \vec{w}$ und der Schwere- oder Zentrifugalbeschleunigung \vec{g} , im Falle der Diffusion Proportionalität zwischen dem Diffusionsstrom \vec{J}_2 und dem Konzentrationsgradienten $\text{grad } c_2$ („Ficksches Gesetz“). Bei Berücksichtigung der konventionellen Definition des *Sedimentationskoeffizienten* s und des *Diffusionskoeffizienten* D erhält man demnach als empirische Beschreibung des gleichzeitigen Ablaufs von Sedimentation und Diffusion in einem Volumenelement eines binären Systems folgende Beziehung:

$$\vec{J}_2 = c_2 s \vec{g} - D \text{grad } c_2. \quad (2.7)$$

Strenggenommen müßten wir an Stelle der molaren Volumenkonzentration c_2 den Molenbruch der Komponente 2 als Konzentrationsvariable einführen; denn bei variablem Druck stellt c_2 kein geeignetes Maß für die Zusammensetzung dar. Wenn wir aber vereinbaren, daß $\text{grad } c_i$ den Gradienten von c_i nach Abzug des Terms mit $\text{grad } P$ bedeuten soll, bleibt die obige Darstellungsweise korrekt. Bei den nachfolgenden Gleichungen wird eine solche Konvention vorausgesetzt. Dann ist auch stets Gl.(2.6) ohne den ausdrücklichen Zusatz $\text{grad } P = 0$ erfüllt.

Es gibt auf Grund von Gl.(2.4) und (2.6) bei binären Systemen nur einen unabhängigen Diffusionsstrom und nur einen unabhängigen Konzentrationsgradienten. Die beiden Koeffizienten s und D charakterisieren also vollständig die möglichen irreversiblen Vorgänge.

Daß Gl.(2.7) auch bei mehr als zwei Teilchenarten die Bruttovorgänge in einem binären System beschreibt, erkennt man wieder am Beispiel einer Elektrolytlösung: Die Kationen und Anionen wandern infolge der Elektroneutralitätsbedingung gleich schnell, und die undissoziierten Elektrolytmoleküle bewegen sich auf indirektem Wege mit gleicher Geschwindigkeit mit, da überall lokales Dissoziationsgleichgewicht vorausgesetzt wird. Es ist daher sinnvoll, von einem Diffusionsstrom und einem Konzentrationsgradienten des Elektrolyten (betrachtet als Komponente 2) zu sprechen.

Bei *Mehrstoffsystemen* findet man im Falle der Sedimentation Proportionalität zwischen der relativen Sedimentationsgeschwindigkeit

$\vec{v}_i - \vec{w}$ ($i = 2, 3, \dots N$) jeder Komponente i und der Schwere- oder Zentrifugalbeschleunigung \vec{g} , im Falle der Diffusion aber eine lineare Abhängigkeit aller unabhängigen Diffusionsströme \vec{J}_i ($i = 2, 3, \dots N$) von allen unabhängigen Konzentrationsgradienten (verallgemeinertes Ficksches Gesetz). Man erhält demnach als empirische Beschreibung des gleichzeitigen Ablaufs von Sedimentation und Diffusion in einem Mehrstoffsystem, in Verallgemeinerung von Gl. (2.7):

$$\vec{J}_i = c_i s_i \vec{g} - \sum_{k=2}^N D_{ik} \text{grad } c_k \quad (i = 2, 3, \dots N). \quad (2.8)$$

Die hierdurch definierten $N - 1$ Größen s_i sind die *Sedimentationskoeffizienten*, die $(N - 1)^2$ Größen D_{ik} die *Diffusionskoeffizienten*.

3. Zusammenhang zwischen Sedimentationskoeffizienten und Diffusionskoeffizienten

Vom Standpunkt des Ablaufs der irreversiblen Prozesse ist in einem isothermen fluiden System, in dem lokales mechanisches und chemisches Gleichgewicht herrscht, das Sedimentationsgleichgewicht dann erreicht, wenn in jedem Volumenelement alle Diffusionsströme verschwinden. In diesem Falle halten sich nämlich die Entmischung durch Sedimentation und der Konzentrationsausgleich durch Diffusion gerade das Gleichgewicht. Wir können also schreiben:

$$\vec{J}_i = 0 \quad (i = 2, 3, \dots N) \quad (\text{Gleichgewicht}). \quad (3.1)$$

Da gleichzeitig die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen (1.15) erfüllt sein müssen, sind wir mit Hilfe von Gl. (2.8) in der Lage, einen generellen Zusammenhang zwischen den Sedimentationskoeffizienten und den Diffusionskoeffizienten abzuleiten, ohne den komplizierten Apparat der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse oder gar molekularphysikalische Modellvorstellungen in Anspruch nehmen zu müssen. Dadurch wird die immer wieder geäußerte Unsicherheit hinsichtlich der Allgemeingültigkeit der Ergebnisse¹ beseitigt.

¹ Vgl. O. LAMM, Trans. Roy. Inst. Technology Stockholm (Pure and Applied Chemistry 3) Nr. 134 (1959).

Wir beginnen mit *binären Systemen*. Kombiniert man die aus Gl. (2.7) und (3.1) folgende Aussage

$$c_2 s \vec{g} = D \text{ grad } c_2 \text{ (Gleichgewicht)} \quad (3.2)$$

mit der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung (1.6), so erhält man bei Beachtung der Beziehung

$$(\text{grad } \mu_2)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right)_{T,P} \text{ grad } c_2$$

den gesuchten Zusammenhang:

$$\frac{D}{s} = \frac{c_2}{M_2 - V_2 \varrho} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right)_{T,P}. \quad (3.3)$$

Diese Beziehung, die verallgemeinerte SVEDBERGSche Formel, wurde schon früher mit Hilfe gewisser Modellvorstellungen² bzw. mit den Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse³ erhalten, wobei aber meist nur zwei Teilchenarten vorausgesetzt wurden. Jetzt erkennen wir, daß die Formel für beliebige binäre fluide Mischungen gilt und bereits aus den Gleichgewichtsbedingungen der klassischen Thermodynamik herleitbar ist. Das letzte Ergebnis ist analog der vor kurzem⁴ bewiesenen Tatsache, daß die Beziehung zwischen Permeation und Osmose im Falle eines binären Membransystems aus der klassischen Bedingung für osmotisches Gleichgewicht gewonnen werden kann.

Bei *Mehrstoffsystemen* gilt infolge von Gl. (2.8) und (3.1) einerseits:

$$c_i s_i \vec{g} = \sum_{k=2}^N D_{ik} \text{ grad } c_k \quad (i = 2, 3, \dots, N) \text{ (Gleichgewicht)}. \quad (3.4)$$

Aus den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen (1.15) folgt andererseits:

$$(M_i - V_i \varrho) \vec{g} = \sum_{k=2}^N \mu_{ik} \text{ grad } c_k \quad (i = 2, 3, \dots, N) \quad (3.5)$$

mit der Abkürzung

$$\mu_{ik} \equiv \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_k} \right)_{T,P,c_j} \quad (j = 2, 3, \dots, N; j \neq k). \quad (3.6)$$

² Vgl. O. LAMM, Acta chem. scand. 7 (1953) 173.

³ Vgl. R. HAASE, Kolloid.-Z. 188 (1954) 105; 147 (1956) 141.

⁴ R. HAASE, Z. physik. Chem. Neue Folge 21 (1959) 244.

Lösen wir die $N-1$ Gleichungen (3.5) nach den $N-1$ Größen $\text{grad } c_k$ auf und setzen die so gefundenen Ausdrücke in Gl. (3.4) ein, so erhalten wir:

$$s_i = \frac{1}{c_i \Gamma} \sum_{k=2}^N D_{ik} \Gamma_k \quad (i = 2, 3, \dots, N) \quad (3.7)$$

mit

$$\Gamma \equiv \begin{vmatrix} \mu_{22} & \mu_{23} & \dots & \mu_{2N} \\ \mu_{32} & \mu_{33} & \dots & \mu_{3N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mu_{N2} & \mu_{N3} & \dots & \mu_{NN} \end{vmatrix} \quad (3.8)$$

und

$$\Gamma_k \equiv \begin{vmatrix} \mu_{22} \dots \mu_{2,k-1} \varphi_2 & \mu_{2,k+1} \dots \mu_{2N} \\ \mu_{32} \dots \mu_{3,k-1} \varphi_3 & \mu_{3,k+1} \dots \mu_{3N} \\ \dots & \dots \\ \mu_{N2} \dots \mu_{N,k-1} \varphi_N & \mu_{N,k+1} \dots \mu_{NN} \end{vmatrix} \quad (3.9)$$

wobei

$$\varphi_i \equiv M_i - V_i \varrho \quad (i = 2, 3, \dots, N). \quad (3.10)$$

Gl. (3.7) ist identisch mit einem Ausdruck, den PELLER⁵ mit Hilfe der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse für den Fall von Nichteletrolytlösungen, bei denen die Zahl der Teilchenarten gleich derjenigen der Komponenten ist, abgeleitet hat. Wir erkennen jetzt, daß Gl. (3.7) für beliebige fluide Systeme, die aus N Komponenten bestehen, gültig ist und bereits aus den Gleichgewichtsbedingungen der klassischen Thermodynamik folgt.

Die Beziehungen zwischen den Diffusionskoeffizienten, die aus dem ONSAGERSchen Reziprozitätssatz resultieren, sind in der obigen Formel noch nicht enthalten. Sie können erst durch Anwendung der Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse gefunden werden.

Die Konsequenzen, die sich aus Gl. (3.7) ergeben, wenn die Konzentrationen einer oder mehrerer Komponenten gegen Null gehen, sind für Nichteletrolytlösungen von PELLER⁵ und für den allgemeinsten Fall von SCHÖNERT⁶ untersucht worden. Daraus folgt auch, in welcher Weise die SVEDBERGSche Formel bei Molekulargewichtsbestimmungen in Mehrstoffgemischen zu generalisieren ist.

⁵ L. PELLER, J. Chem. Physics 29 (1958) 415.

⁶ H. SCHÖNERT, J. Physic. Chem. 64 (1960) 733.

Das hier beschriebene Verfahren der Ableitung eines Zusammenhangs zwischen Transportkoeffizienten aus den Gleichgewichtsbedingungen der klassischen Thermodynamik ist dann und nur dann anwendbar, wenn das System durch Überlagerung der betreffenden Transportvorgänge in einen *Gleichgewichtszustand* gelangen kann, der nicht dem trivialen Fall eines homogenen Systems entspricht. Entsteht durch Überlagerung von Transportprozessen ein homogener Endzustand (wie z. B. beim gleichzeitigen Ablauf von mehreren Diffusionsvorgängen in einem isotherm-isobaren Mehrstoffsystem) oder ein *stationärer Nichtgleichgewichtszustand* (wie etwa beim Zusammenwirken von Diffusion und Thermodiffusion), so müssen nach wie vor die Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse herangezogen werden. Dementsprechend ist, wie oben schon angedeutet, die Deduktion des Zusammenhangs zwischen den Diffusionskoeffizienten D_{ik} in Gl. (3.7) nur mit Hilfe der ONSAGERSchen Reziprozitätsbeziehungen möglich.

4. Anhang

(Ableitung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen)

Die Gleichgewichtsbedingungen für ein System im Schwerfeld (auch mit Berücksichtigung der Grenzflächenerscheinungen) wurden zuerst von GIBBS⁷ abgeleitet. Später hat VAN DER WAALS⁸ diese Überlegungen auf Systeme in beliebigen stationären Feldern ausgedehnt. Wir wollen die Ableitungen hier durch Einschluß der chemischen Reaktionen und explizite Berücksichtigung geladener Teilchenarten abermals verallgemeinern und gleichzeitig in moderner Form bringen⁹.

Wir betrachten ein kontinuierliches isotropes System in einem stationären äußeren Kraftfeld (Schwerfeld der Erde, Zentrifugalfeld in einer Zentrifuge konstanter Umlaufgeschwindigkeit).

Das Potential aller Kraftfelder sei ψ . Dann gilt im allgemeinsten Falle für irgendeine Teilchenart i in einem beliebigen Volumenelement:

$$-M_i \text{grad } \psi = M_i \vec{g} + z_i F \vec{E} \quad (4.1)$$

mit

$$\vec{E} = -\text{grad } \varphi. \quad (4.2)$$

⁷ J. W. GIBBS, The Collected Works, Volume I (Thermodynamics), New Haven, Conn. (U.S.A.) 1948, S. 114.

⁸ J. D. VAN DER WAALS, Lehrbuch der Thermodynamik, 2. Teil, Leipzig 1912, S. 560.

⁹ Soweit die Gleichungen (1.1) bis (1.4) in neueren Lehrbüchern enthalten sind, werden sie ohne strengen Beweis angeführt.

Hierin ist \vec{g} die Summe aus Erd- und Zentrifugalbeschleunigung und \vec{E} die Feldstärke des durch die Sedimentation von geladenen Teilchenarten entstehenden elektrischen Feldes. Die übrigen Symbole haben die eingangs erklärte Bedeutung. Berücksichtigt man den Zusammenhang

$$\varrho = \sum_{i=1}^n M_i c_i, \quad (4.3)$$

so erhält man für die gesamte potentielle Energie des Systems:

$$E_{\text{pot}} = \int \sum_{i=1}^n M_i c_i \psi d\tau. \quad (4.4)$$

Dabei bedeutet $d\tau$ ein Volumenelement. Die Integration ist über den gesamten Raum, den das System ausfüllt, zu erstrecken.

Wenn in einem Volumenelement der Temperatur T die Dichte der inneren Energie mit U_V und die Entropiedichte mit S_V bezeichnet wird, so gilt nach der GIBBSSchen Hauptgleichung¹⁰:

$$T \delta S_V = \delta U_V - \sum_{i=1}^n \mu_i \delta c_i, \quad (4.5)$$

¹⁰ Die bekannte Form der GIBBSSchen Hauptgleichung, gültig für jeden isotropen Bereich ohne Elektrisierung und Magnetisierung, lautet:

$$T dS = dU + P dV - \sum_{i=1}^n \mu_i d n_i,$$

worin S die Entropie, U die innere Energie, V das Volumen des Bereiches und n_i die Molzahl der Teilchenart i bedeutet. Anwendung des EULERSchen Satzes für homogene Funktionen ersten Grades auf obige Beziehung ergibt:

$$TS = U + PV - \sum_{i=1}^n \mu_i n_i.$$

Es gilt nun:

$$T dS_V = T d\left(\frac{S}{V}\right) = \frac{T}{V} dS + TS d\left(\frac{1}{V}\right),$$

$$dU_V = d\left(\frac{U}{V}\right) = \frac{1}{V} dU + U d\left(\frac{1}{V}\right),$$

$$dc_i = d\left(\frac{n_i}{V}\right) = \frac{1}{V} dn_i + n_i d\left(\frac{1}{V}\right).$$

Daraus folgt mit den vorangehenden Gleichungen:

$$T dS_V = dU_V - \sum_{i=1}^n \mu_i dc_i,$$

in Übereinstimmung mit Gl. (4.5).

wobei das Symbol δ eine Variation erster Ordnung (siehe unten) bedeutet. Für die gesamte innere Energie U bzw. totale Entropie S des Systems ergibt sich, analog zu Gl. (4.4):

$$U = \int U_V d\tau, \quad (4.6)$$

$$S = \int S_V d\tau. \quad (4.7)$$

Für die Variation der Konzentration einer Teilchenart in einem Volumenelement erhalten wir:

$$\delta c_i = \delta' c_i + \sum_{r=1}^R \nu_{ir} \delta \xi_{rV}. \quad (4.8)$$

Hierin bedeutet $\delta' c_i$ die Zunahme von c_i infolge von Stoffaustausch mit benachbarten Volumenelementen und ξ_{rV} die auf die Volumeneinheit bezogene Reaktionslaufzahl der Reaktion r .

Nach der klassischen Methode von GIBBS und PLANCK findet man die Gleichgewichtsbedingungen folgendermaßen: Man umgibt das System in Gedanken mit einer ortsfesten Hülle, die es von sämtlichen Einwirkungen der Umgebung — die stationären äußeren Kraftfelder ausgenommen — isoliert. Nun besteht das Kriterium für Gleichgewicht darin, daß innerhalb des Systems nach dieser Isolierung keine Prozesse mehr ablaufen können. Wenn man also virtuelle Zustandsänderungen betrachtet, die das System aus einem Gleichgewichtszustand in benachbarte Nichtgleichgewichtszustände überführen, so darf hierbei nach dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die Entropie S des Systems nicht zunehmen, da ja diese virtuellen Verrückungen unmögliche adiabatische Vorgänge darstellen. Im vorliegenden Falle kommen nur zweiseitige, d. h. in beiden Richtungen denkbare virtuelle Zustandsänderungen in Frage. Es gilt demnach für solche virtuelle Verrückungen aus dem Gleichgewicht:

$$\delta S = 0, \quad (4.9)$$

wobei das Symbol δ eine Variation erster Ordnung bezeichnet. Die zu dieser Gleichung gehörenden Nebenbedingungen gehen aus der oben beschriebenen Isolierung des Systems hervor: Es darf keine Materie die Systemgrenzen passieren, und die Summe aus potentieller und innerer Energie muß für das Gesamtsystem konstant bleiben. Ehe wir diese Bedingungen mathematisch formulieren, überlegen wir uns folgendes: Die interessierenden Verrückungen aus dem Gleichgewicht betreffen virtuellen Materie-, Elektrizitäts- und Wärmeübergang zwischen benachbarten Volumenelementen sowie virtuelle lokale

chemische Reaktionen. Wir können also die Volumenelemente des Systems als raumfest betrachten. Demnach darf man ψ bei den Variationen als konstant ansehen sowie bei der Variation der Ausdrücke in Gl. (4.6) und (4.7) das Variationszeichen mit dem Integralzeichen vertauschen. Außerdem besagt der Satz von der Erhaltung der Masse, angewandt auf chemische Reaktionen:

$$\sum_{i=1}^n M_i \nu_{ir} = 0 \quad (r = 1, 2, \dots, R). \quad (4.10)$$

Wir erhalten damit aus Gl. (4.4) bis (4.10):

$$\begin{aligned} \delta S = \int \delta S_V d\tau = \int \frac{1}{T} \left(\delta U_V - \sum_{i=1}^n \mu_i \delta' c_i \right. \\ \left. - \sum_{i=1}^n \sum_{r=1}^R \nu_{ir} \mu_i \delta \xi_{rV} \right) d\tau = 0 \end{aligned} \quad (4.11)$$

unter den Nebenbedingungen

$$\int \delta' c_i d\tau = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (4.12)$$

$$\int (\delta U_V + \sum_{i=1}^n M_i \psi \delta' c_i) d\tau = 0. \quad (4.13)$$

Wir multiplizieren nun, entsprechend der Methode von LAGRANGE, die erste, zweite, \dots n -te Gleichung in (4.12) jeweils mit der willkürlichen Konstanten $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ und Gl. (4.13) mit der willkürlichen Konstanten λ . Die so erhaltenen Gleichungen subtrahieren wir von Gl. (4.11). Wir finden dann:

$$\begin{aligned} \int \left[\left(\frac{1}{T} - \lambda \right) \delta U_V - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mu_i}{T} + \lambda M_i \psi + \lambda_i \right) \delta' c_i \right. \\ \left. - \frac{1}{T} \sum_{r=1}^R \sum_{i=1}^n \nu_{ir} \mu_i \delta \xi_{rV} \right] d\tau = 0. \end{aligned} \quad (4.14)$$

In dieser Gleichung, die von allen Nebenbedingungen befreit ist, sind die Variationen $\delta U_V, \delta' c_1$ usw. voneinander unabhängig, und dies muß für jedes Volumenelement gelten. Demnach verschwindet das Integral dann und nur dann, wenn die Koeffizienten der genannten Variationen einzeln verschwinden. Wir erhalten also:

$$\frac{1}{T} = \lambda = \text{const}, \quad (4.15)$$

$$\mu_i + M_i \psi = -\frac{\lambda_i}{\lambda} = \text{const} \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (4.16)$$

$$\sum_{i=1}^n \nu_{ir} \mu_i = 0 \quad (r = 1, 2, \dots, R). \quad (4.17)$$

Dies sind die gesuchten allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen. Gl. (4.17) ist mit Gl. (1.3) identisch.

Mit Hilfe von Gl. (4.1) und (4.2) können wir die Bedingungen (4.15) und (4.16) wie folgt schreiben:

$$\text{grad } T = 0, \quad (4.18)$$

$$\text{grad } \mu_i = M_i \vec{g} - z_i F \text{ grad } \varphi. \quad (4.19)$$

Gl. (4.18) stimmt mit Gl. (1.1) überein. Gl. (4.19) muß noch umgeformt werden.

Zunächst gilt auf Grund bekannter thermodynamischer Zusammenhänge bei Beachtung von Gl. (4.18):

$$\text{grad } \mu_i = (\text{grad } \mu_i)_T = V_i \text{ grad } P + (\text{grad } \mu_i)_{T,P}, \quad (4.20)$$

$$\sum_{i=1}^n c_i (\text{grad } \mu_i)_{T,P} = 0. \quad (4.21)$$

Wir multiplizieren jede der Gleichungen (4.19) mit c_i , addieren und berücksichtigen Gl. (2.3), (4.3), (4.20), (4.21) sowie die Elektroneutralitätsbedingung, gültig für Elektrizitätsleiter:

$$\sum_{i=1}^n z_i c_i = 0. \quad (4.22)$$

Wir finden dann für Medien, die im Falle des Vorhandenseins von geladenen Teilchenarten elektrisch leitend sind:

$$\varrho \vec{g} = \text{grad } P. \quad (4.23)$$

Diese Beziehung ist mit Gl. (1.2) identisch. Tragen wir Gl. (4.23) in Gl. (4.19) bei Beachtung von Gl. (4.20) ein, so erhalten wir:

$$(\text{grad } \mu_i)_{T,P} + z_i F \text{ grad } \varphi = (M_i - V_i \varrho) \vec{g} \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (4.24)$$

in Übereinstimmung mit Gl. (1.4).

Den Herren Dr. H. SCHÖNERT und Dr. E. HEMMER danke ich für kritische Bemerkungen und Diskussionen.

Mechanismus der Basenkatalyse am Beispiel der Äthylenoxyd-Kondensation an Phenol

Von

B. WOJTECH und F. PATAT

Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule München

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 15. 1. 60)

Die Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol verläuft in Gegenwart von Natriumphenolat als Katalysator nach einem Geschwindigkeitsgesetz, das für Enzymreaktionen typisch ist. Der den Reaktionsablauf bestimmende Katalysatorkomplex wurde durch thermodynamische und spektroskopische Messungen sichergestellt. Dabei wird gefunden, daß die Absorptionsbande der OH-Valenzschwingung bei $3\ \mu$ im Komplex verschwindet. Die bisher in einen kationischen und anionischen Kondensationstyp aufgeteilte Äthylenoxyd-anlagerung läßt sich durch den Komplexmechanismus zwanglos zu einem gemeinsamen Reaktionsschema verbinden.

I. Frühere Messungen, Problemstellung

In einer vorangegangenen Arbeit¹ wurde der Reaktionsverlauf der Äthylenoxyd-Kondensation an Phenol mit Natriumphenolat als Katalysator im Temperaturbereich von 60 bis 80°C untersucht. Es ergaben sich folgende Resultate.

a) Die molare Abnahme von Phenol und Äthylenoxyd mit der Zeit ist, wie Abb.1 zeigt, fast gleich. Das erste Additionsprodukt, der Monophenyl-monoäthylenglykoläther $C_6H_5OCH_2CH_2OH$, kurz *Monoäther*, reagiert in Gegenwart von Phenol nur unwesentlich mit Äthylenoxyd weiter.

b) Die zeitliche Phenolabnahme ist bei Äthylenoxyd-Überschuß wie aus Abb.2 zu ersehen ist, neben der Abhängigkeit von der Natriumphenolatkonzentration auch eine Funktion der Phenolkonzentration.

¹ F. PATAT und B. WOJTECH, Makromolekulare Chem. **37** (1960) 1.

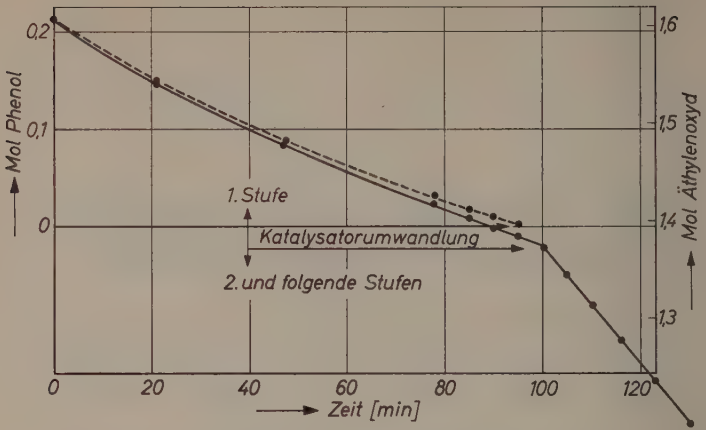


Abb. 1. Molarer Umsatz von Phenol (----) und Äthylenoxyd (—) mit der Zeit bei 80°C; Katalysatorkonzentration 0,0458 Mol

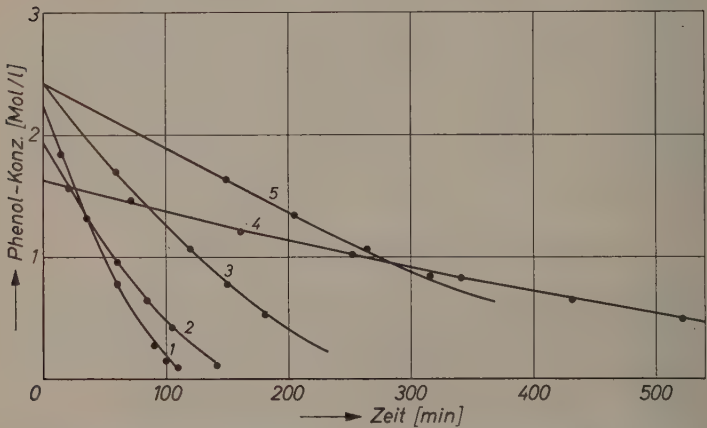


Abb. 2. Abnahme der Phenolkonzentration mit der Zeit für verschiedene Katalysatorkonzentrationen und Temperaturen bei Äthylenoxydüberschuß; (—) berechnet nach dem Komplexmechanismus, (····) experimentell ermittelte Werte

	Temp.	Katalysatorkonz. [Mol/l]		Temp.	Katalysatorkonz. [Mol/l]
1	80°C	0,0458	4	60	0,0223
2	70	0,0649	5	60	0,0450
3	70	0,0444			

Die Unabhängigkeit von der Äthylenoxydkonzentration erstreckt sich praktisch bis zum Molverhältnis Äthylenoxyd/Phenol = 1.

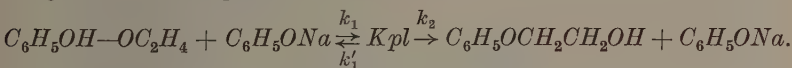
c) Reines phenolfreies Natriumphenolat reagiert nicht mit Äthylenoxyd im Temperaturbereich bis zu 80°C.

d) Phenol addiert Äthylenoxyd zwar auch ohne Katalysator, jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der mit Katalysator im molaren Phenol/Natriumphenolatverhältnis von etwa 100/1 durchgeführten Reaktion um fast 2 Zehnerpotenzen kleiner.

e) Solange noch Phenol vorhanden ist, liegt im Reaktionsgemisch der Katalysator nur als Natriumphenolat vor. Erst nach vollständigem Phenolverbrauch wandelt sich das Natriumphenolat in das Monoätheralkoholat ($C_6H_5OCH_2CH_2ONa$) um (Abb. 1).

f) Der Geschwindigkeitsverlauf läßt sich nicht durch eine einzige ganzzahlige oder gebrochene Ordnung wiedergeben.

Nachdem also die untersuchte Äthylenoxydkondensation weder mit Phenol noch mit Natriumphenolat *allein* erfolgt, muß die Reaktion — da eine trimolekulare Reaktion aus formalkinetischen Gründen auszuschließen ist — über einen Komplex ablaufen, der alle 3 Komponenten vereinigt. Dabei tritt, wie nachgewiesen werden konnte, Äthylenoxyd assoziiert an Phenol in Form eines Ätherats in den Komplex ein. Mit obigen Untersuchungsergebnissen läßt sich nur ein Mechanismus in Einklang bringen, wie er in analoger Weise in der Enzymkinetik maßgebend ist.



Bei der Aufstellung des kinetischen Ansatzes für die Geschwindigkeitsgleichung ist zu berücksichtigen, daß Natriumphenolat vom Zeitpunkt der Bildung des Reaktionskomplexes an bis zu seiner Auflösung im Komplex gebunden ist. Die freie Natriumphenolatkonzentration wird also geringer als die eingebrachte Katalysatormenge sein.

$$1. \quad d[Kpl]/dt = k_1 [PhONa_{frei}] \cdot [PhOH-\ddot{A}O]$$

$$2. \quad -d[Kpl]/dt = k_2 [Kpl] + k'_1 [Kpl],$$

ferner gilt:

$$3. \quad \text{bei Äthylenoxyd-Überschuß } [PhOH-\ddot{A}O] = [PhOH]$$

$$4. \quad [PhONa_{frei}] = [PhONa_{gesamt}] - [Kpl].$$

Unter Annahme eines quasistationären Zustandes wird:

$$d [Kpl]/dt = -d [Kpl]/dt.$$

Daraus ergibt sich die Komplexkonzentration zu:

$$[Kpl] = \frac{k_1 \cdot [PhOH] \cdot [PhONa_{gesamt}]}{k'_1 + k_2 + k_1 [PhOH]}.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit, Monoätherbildung bzw. Phenolverbrauch, ist proportional der Komplexkonzentration.

$$[dM]/dt = -d [PhOH]/dt = k_2 \cdot [Kpl].$$

Durch Einsetzen des obigen Ausdrucks und Integration zwischen $[PhOH]_0$ (Ausgangskonzentration) und $[PhOH]$ erhält man die Geschwindigkeitsgleichung zu

$$\frac{\ln ([PhOH]_0/[PhOH])}{\left(\frac{k_1}{k'_1 + k_2}\right) \cdot k_2} + \frac{[PhOH]_0 - [PhOH]}{k_2} = [PhONa_{gesamt}] \cdot t.$$

Berechnen läßt sich k_2 und der Gesamtausdruck $\left(\frac{k_1}{k'_1 + k_2}\right) \cdot k_2 = K^*$ durch Quotientenbildung der Geschwindigkeitsgleichung für 2 Wertpaare, wobei eine Konstante eliminiert werden kann.

Die Werte für die zusammengesetzte Konstante $K = \left(\frac{k_1}{k'_1 + k_2}\right) \cdot k_2$ betragen bei

60 °C	0,23 [l/mol min]
70 °C	0,61 [l/mol min]
80 °C	1,51 [l/mol min].

Das Reaktionsvermögen des Komplexes kommt in der Konstante k_2 zum Ausdruck. Ihre Werte für verschiedene Temperaturen sind

60 °C	0,17 [min ⁻¹]
70 °C	0,35 [min ⁻¹]
80 °C	0,67 [min ⁻¹].

Wie die Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Werte in Abb. 2 zeigt, beschreibt die Geschwindigkeitsgleichung die Phenolabnahme bis zu 100%igem Umsatz.

* In der Enzymkinetik bezeichnet man den reziproken Wert des Konstantenglieds $\frac{k_1}{k'_1 + k_2}$ als MICHAELIS-MENTEN-Konstante.

Die Aktivierungsenergie des Komplexzerfalls (k_2) beträgt 16,0 [Kcal/Mol], die Aktionskonstante (A) $9,82 \cdot 10^7$ [sek⁻¹]. Der Komplex besitzt gegenüber einer ohne Entropieänderung verlaufenden monomolekularen Zerfallreaktion (sterischer Faktor = 1, A_2 (berechnet) = $7,15 \cdot 10^{12}$ [sek⁻¹]) eine um den Faktor 10^5 erhöhte Stabilität. Diese Stabilitätszunahme entspricht einer Entropieänderung im Übergangszustand von $\Delta S^\ddagger = -22,2$ Clausius.

Die Unabhängigkeit des Umsatzes von der Äthylenoxydkonzentration sowie die Desaktivierung des Monoäthers in Gegenwart von Phenol ließen vermuten, daß Assoziatsysteme im Reaktionsmedium den Reaktionsablauf selektiv beeinflussen. Es wurden deshalb zusätzlich zu den kinetischen Messungen die Wechselbeziehungen der Reaktionskomponenten untereinander durch Dichte-, DK-, IR- und Dampfdruckmessungen untersucht. Neben dem Gesamtsystem sind, wie bei den kinetischen Messungen, auch Teilsysteme in die Untersuchungen einbezogen worden, worüber im folgenden ausführlich berichtet wird.

II. Experimentelle Befunde an den Einzelsystemen

Aufschlußreiche Resultate erbrachten besonders die Äthylenoxyd-Dampfdruckmessungen, weil sie — neben den Rückschlüssen auf die Teilchenzahl — aus der Verdampfungsenthalpie quantitative Aussagen über die energetischen Wechselbeziehungen zu Äthylenoxyd gestatten. Im IR-Spektrum wiederum lieferte die spektrale Verschiebung und Intensitätsveränderung der Absorptionsbande der OH-Valenzschwingung wertvolle Hinweise auf Assoziatbildung durch Wasserstoffbrückenbindung.

a) System Äthylenoxyd-Phenol

Übereinstimmend weisen alle Messungen auf ein ausgeprägt stabiles Äthylenoxyd-Phenol-Assoziat der molaren Zusammensetzung 1:1 hin. Im IR-Spektrum (Abb. 5A, 5B) ist eine geringe Verschiebung des OH-Valenzschwingungsbereichs nach kürzeren Wellenlängen infolge Auflösung der reinen polymeren Assoziation im Phenol unter Bildung von Phenol-Äthylenoxyd Einzelbrückenkomplexen festzustellen. Ebenso bewirkt die zwischenmolekulare Assoziation ein beträchtliches Absinken des Dampfdruckes (Abb. 3) gegenüber dem idealen Verhalten. Bemerkenswert ist der ab dem Molverhältnis 50 : 50 einsetzende lineare Anstieg, entsprechend einem idealen Lösungsverhalten der Äthylenoxyd-Phenol-Addukte in Äthylenoxyd als Lösungsmittel.

Die mit dem Phenolgehalt ansteigende Verdampfungsenthalpie (Abb. 4) zeigt die zunehmende Verstärkung der Assoziationskräfte an. Die typische Eigenschaft des Äthersauerstoffs, mit aktivem Wasserstoff unter Ätheratbildung zu assoziieren, tritt hier ausgeprägt in

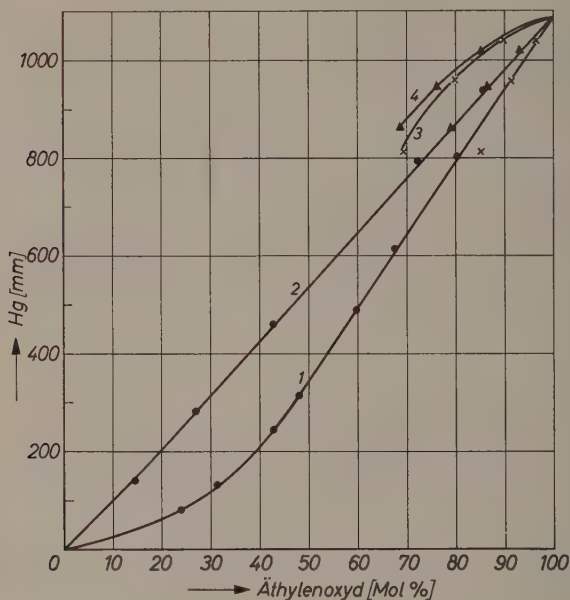


Abb. 3. Dampfdruck von Äthylenoxyd bei 20°C im Gemisch mit 1. Phenol; 2. Monophenyl-glykoläther; 3. Phenol (59,8 Mol-%) + Natriumphenolat (40,2 Mol-%). Auf die Äthylenoxyd-Phenolkurve 1 (x x) reduziert durch Verminderung der ursprünglichen ($PhOH + PhONa$)-Gesamtanzahl um 62%; 4. Monophenyl-glykoläther (59,7 Mol-%) + Natriumphenolat (40,3 Mol-%). Auf die Äthylenoxyd-Monophenyl-glykolätherkurve 2 (▲ ▲) reduziert durch Verminderung der ursprünglichen ($PhOCH_2CH_2OH + PhONa$)-Gesamtanzahl um 47%.

Erscheinung. Für die kinetische Behandlung ergibt sich damit die Folgerung, daß Äthylenoxyd zusammen mit Phenol in den Reaktionskomplex eintreten wird, wodurch die Reaktion bis praktisch zu einem Äthylenoxyd/Phenol-Molverhältnis von 1 unabhängig von der Äthylenoxydkonzentration abläuft.

b) System Äthylenoxyd-Monoäther

In allen Meßergebnissen kommt die gegenüber Phenol verminderte Assoziationsneigung infolge des weniger aktiven Alkoholwasserstoffs zum Ausdruck. Die Auflösung der reinen alkoholischen Polymerassoziation bewirkt im IR-Spektrum lediglich eine geringfügige Verschiebung nach kürzeren Wellen (Abb. 6A, 5D). Besonders deutlich erkennt man aber aus der Dampfdruckkurve (Abb. 3) und vor allem aus der Verdampfungsenthalpie (Abb. 4) die geringe Wechselwirkung der beiden Assoziationskomponenten. Die Dampfdruckwerte liegen nur sehr wenig unter dem, dem RAOULTSchen Gesetz entsprechenden idealen Verlauf. Noch deutlicher führt der Abfall der Verdampfungsenthalpie mit zunehmendem Monoäthergehalt vor Auge, daß Äthylenoxyd im Monoätherkomplex wesentlich lockerer als an die eigenen Molekeln gebunden ist.

Die unterschiedliche Komplexbildungstendenz von Phenol und Monoäther an Äthylenoxyd deutet bereits an, daß sich im Reaktionsverlauf, wenn beide Assoziante bei der

Katalysatoreinwirkung miteinander in Konkurrenz treten, Unterschiede im Reaktionsvermögen, hier zugunsten des Äthylenoxyd-Phenolkomplexes, ergeben werden.

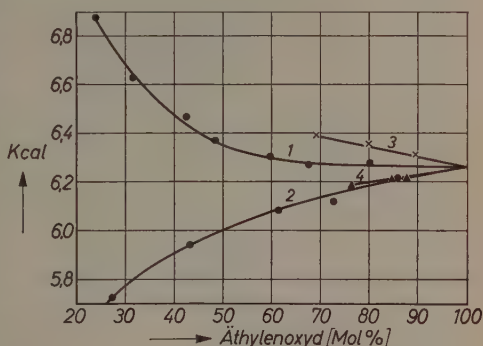


Abb. 4. Verdampfungsenthalpie von Äthylenoxyd bei 20°C im Gemisch mit 1. Phenol; 2. Monophenylglykoläther; 3. Phenol (59,8 Mol-%) + Natriumphenolat (40,2 Mol-%); 4. Monophenylglykoläther (59,7 Mol-%) + Natriumphenolat (40,3 Mol-%)

c) System Äthylenoxyd-Natriumphenolat

Die Löslichkeit von Natriumphenolat in Äthylenoxyd ist so gering, daß Untersuchungen an diesem System undurchführbar sind. Erst nach Zusatz einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung, z. B. Phenol, Monoäther oder eines anderen Alkohols erfolgt rasche Auflösung, was bereits auf Komplexbildung hinweist.

d) System Äthylenoxyd-Phenol-Natriumphenolat

Die interessantesten Resultate beim Studium des Assoziationsverhaltens der Reaktionspartner lieferte dieses Dreistoffsystem. Die Untersuchungen wurden entsprechend den Reaktionsbedingungen bei Äthylenoxydüberschuß durchgeführt. Natriumphenolat lag dagegen in größerer Konzentration als bei den kinetischen Messungen vor, um deutliche Meßeffekte zu erzielen. Aus der Dampfdruckkurve des Äthylenoxyds (Abb. 3, Kurve 3) bezogen auf den Molenbruch aus der Gesamtmolzahl ($PhOH + PhONa + \ddot{A}O$) erkennt man bereits, daß der den tatsächlichen Lösungszustand beschreibende effektive Molenbruch nur durch Reduktion der Phenol- + Natriumphenolat-Molzahl, oder was das gleiche ist, durch Erhöhung des Äthylenoxyd-Molenbruchs erreicht werden kann. So erhält man bei höherem Äthylenoxydgehalt einen dem Äthylenoxyd-Phenol-System weitgehend analogen Äthylenoxyd-Dampfdruckverlauf, wenn man über die molare Menge des Natriumphenolats hinaus reduziert (Abb. 3). Das bedeutet, daß sich zumindest ein Teil des Natriumphenolats mit dem Äthylenoxyd-Phenol-Addukt zu einem Komplex zusammenlagert, wobei über das Molverhältnis 1 : 1 hinaus, entsprechend der Formulierung $PhONa (PhOH)_x$, eine Verbindung mit dem Katalysator besteht. Natriumphenolat wird also im Reaktionsmedium mit dem Äthylenoxyd-Phenol-Ätherat in einem Komplexgleichgewicht stehen.

Die ausgeprägte Tendenz zur Komplexbildung kommt besonders in den energetischen Daten zum Ausdruck. Die Verdampfungsenthalpie, bezogen auf den Molenbruch aus der Gesamtmolzahl (Abb. 4), zeigt eindeutig die wesentlich größere Bindungsfestigkeit des Äthylenoxyds im ternären Komplex gegenüber dem Zweistoffsystem Äthylenoxyd-Phenol an. Eine Reduktion der Natriumphenolat- + Phenol-Teilchenzahl, die für die Beschreibung des effektiven Molenbruchs erforderlich ist, verstärkt nur noch den Unterschied. Der stabilste Zustand des Dreistoffsystems Äthylenoxyd, Phenol und Natriumphenolat wird also durch Bildung eines ternären Komplexes erreicht.

Aus dem IR-Spektrum lassen sich für den Aufbau dieses Komplexes weitere sehr wesentliche Gesichtspunkte ableiten. Die intensive Bande der OH -Valenzschwingung des Äthylenoxyd-Phenol-Assoziats bei 3μ schrumpft nach Zusatz von Natriumphenolat stark zusammen und verschwindet bei Annäherung an das Molverhältnis $PhOH/$

$PhONa = 2$ (Abb. 5C). Die Inaktivierung der OH -Valenzschwingung deutet an, daß im Katalysatorkomplex eine symmetrisch gebaute Wasserstoffbrückenbindung vorliegt. Phenol und Natriumphenolat allein verbinden sich, wie Untersuchungen in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel ergaben, zu einem stabilen, in CCl_4 wenig löslichen Komplex der Zusammensetzung $(PhOH)_2PhONa$. So läßt sich das in CCl_4 sehr gut lösliche Phenol quantitativ aus der Lösung ausfällen,

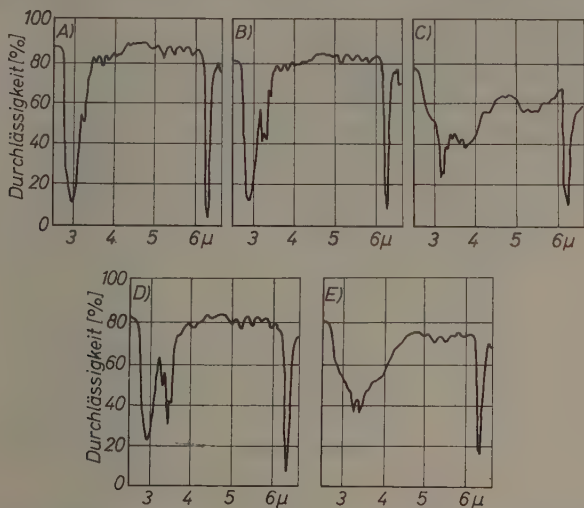
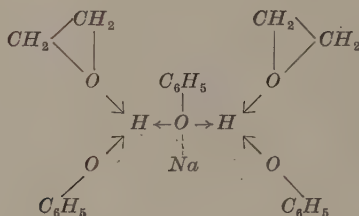


Abb. 5. IR-Spektren von: A) Phenol; B) Phenol in Äthylenoxyd; C) Phenol/Natriumphenolat (Molverhältnis 2,7/1) in Äthylenoxyd; D) Monophenylglykoläther in Äthylenoxyd; E) Monophenylglykoläther/Natriumphenolat (Molverhältnis 4/1) in Äthylenoxyd

wenn man die der Komplexzusammensetzung äquivalente Menge Natriumphenolat zusetzt. Das in CCl_4 unlösliche Natriumphenolat wandelt sich dabei unter Erwärmung und Volumenvergrößerung in den angeführten schwerlöslichen Komplex um. Beim Auswaschen des Niederschlages mit kaltem CCl_4 findet keine Veränderung der molaren Zusammensetzung statt. Im IR-Spektrum besitzt dieser äußerst stabile Phenol-Natriumphenolat-Komplex gleichfalls keine OH -Valenzbande. Neben Phenol ist es, wie an Beispielen noch gezeigt wird, auch ein allgemeines Charakteristikum alkoholischer Systeme, daß Alkali-alkoholatzusatz zur IR-Inaktivierung der OH -Valenzschwingung führt.

Das bindende Glied im Katalysatorkomplex ist der aktive Phenolwasserstoff, der mit dem Äthersauerstoff des Äthylenoxyds wie auch mit dem Phenolatsauerstoff in Wechselwirkung tritt. Daneben werden auch die Dipolkräfte der einzelnen Komponenten auf das System verfestigend einwirken, die zum Teil wieder aus der, durch die Wasserstoffbrückenbindung bedingten Ladungsverschiebung im Molekül resultieren. Wie die Verdampfungsenthalpie anzeigt, findet im ternären Komplex eine gegenüber dem Äthylenoxyd-Phenol-Addukt zusätzliche Bindungsverfestigung des Äthylenoxyds statt. Diese läßt sich auf Ladungsabsättigung des positiven Inkrements des Äthylenoxyd-Dipols an den Methylengruppen, mit den infolge der Wasserstoffbrückenbindung gleichberechtigten negativen Ladungszentren von Phenol bzw. Natriumphenolat, am phenolischen Sauerstoff, zurückführen. Die angegebene Formulierung soll ein mögliches Aufbauprinzip des Katalysatorkomplexes bei Annahme einer Zweierkoordination veranschaulichen.



e) System Äthylenoxyd-Monoäther-Natriumphenolat

Aus der Dampfdruckkurve (Abb. 3) ersieht man bereits, daß nicht die Gesamtmolzahl, sondern ein durch Assoziation verminderter Anteil der Natriumphenolat- + Monoäther-Mole dem Äthylenoxyd-Dampfdruck zuzuordnen ist. So erhält man einen dem System Äthylenoxyd-Monoäther vollständig analogen Dampfdruckverlauf, wenn über die Zahl der Natriumphenolat-Mole hinaus reduziert wird.

Das deutet auf eine Mehrfachassoziation des Monoäthers an Natriumphenolat entsprechend der Formulierung $PhONa(M\ddot{A})_x$ hin. Bei der Beschreibung des Systems Äthylenoxyd-Monoäther wurde auf die gegenüber Phenol stark verminderte Assoziationstendenz zwischen Monoäther und Äthylenoxyd hingewiesen. Die Dampfdruckkurve (Abb. 3, Kurve 2) mit ihrem vom idealen nur wenig unterschiedlichen Verlauf zeigt an, daß die Monoäthermoleküle im Gegensatz zum

Äthylenoxyd-Phenol-Ätherat als mehr oder weniger selbständige Teilchen im Äthylenoxyd vorliegen. Auch der Zusatz von Natriumphenolat, der zur Assoziation mit den Monoäthermolekülen führt, ändert nichts an diesem Zustand. Die Verdampfungsenthalpie bezogen auf den Molenbruch aus der Gesamtmolzahl (!) — der den tatsächlichen Lösungszustand beschreibende Äthylenoxyd-Molenbruch ist nach dem Vorhergesagten höher — weist (Abb.4) praktisch keine Veränderung gegenüber dem System Äthylenoxyd-Monoäther auf. Der nur wenig aktive Alkoholwasserstoff assoziiert zwar noch unter Wasserstoffbrückenbindung mit dem Natriumphenolat, besitzt aber nicht mehr wie Phenol eine ausgeprägte Tendenz, sich gleichzeitig mit Äthylenoxyd unter Ausbildung eines stabilisierten ternären Komplexes zusammenzulagern. Die Auslöschung der *OH*-Valenzschwingung im IR-Spektrum bei gegenüber Natriumphenolat höheren Monoätheranteilen (Abb.5E) ist ein weiterer Beweis für eine Komplexbildung der Form $C_6H_5ONa(C_6H_5OCH_2CH_2OH)_x$.

Vergleicht man zusammenfassend die Stabilität der im Reaktionssystem Äthylenoxyd, Phenol, Monoäther und Natriumphenolat möglichen Assoziationskombinationen, die Äthylenoxyd angelagert enthalten, miteinander, so ist es offenkundig, daß im ternären Äthylenoxyd-Phenol-Natriumphenolat-Komplex das stabilste und damit dominierende Assoziat vorliegt. In ihm sind alle Reaktionspartner einschließlich des Katalysators vereinigt. Zum selben Ergebnis führen auch die kinetischen Befunde, die sich — wie in der Einleitung ausgeführt — nur deuten lassen, wenn die Reaktion über einen Komplex der oben angegebenen Form formuliert wird. Dieser zunächst *allein* aus kinetischen Ergebnissen abgeleitete Reaktionsmechanismus erfährt somit durch die Auffindung und Charakterisierung des ternären Katalysatorkomplexes seine Bestätigung.

Die IR-Spektren von Alkohol-Alkoholat-Systemen

Die Auslöschung der *OH*-Valenzbande im IR-Spektrum, wie sie nach Alkalizusatz in den beiden zuletzt beschriebenen Systemen beobachtet wurde, tritt, wie weitere Untersuchung an Methanol, Äthanol, Äthylenglykol und Monophenyl-glykoläther in Gegenwart ihrer Natriumsalze ergaben, allgemein bei alkoholischen Systemen als charakteristischer Assoziationseffekt auf. Aus den Spektren (Abb.6 und 7) ist zu ersehen, daß es sich dabei *nicht* um eine Verschiebung der Banden nach längeren Wellen handelt. Demnach dürfte dem Komplex eine

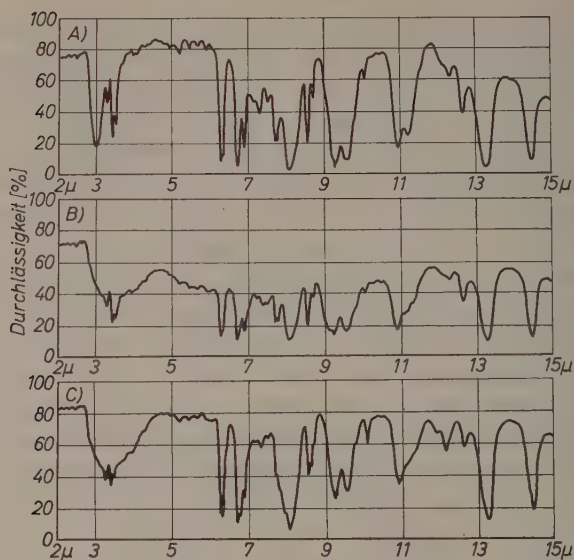


Abb.6. IR-Spektren von: A) Monophenyl-glykoläther ($C_6H_5OCH_2CH_2OH$); B) Monophenyl-glykoläther/Natriumsalz ($C_6H_5OCH_2CH_2ONa$) (Molverhältnis 3,75/1); C) Monophenyl-glykoläther/Natriumphenolat (Molverhältnis 3,65/1)

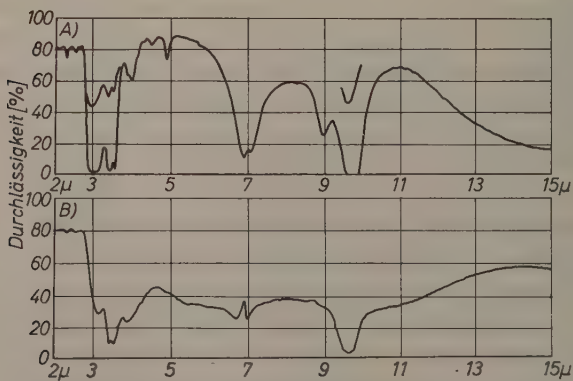


Abb.7. IR-Spektren von: A) Methanol; B) Methanol/Natriummethylat (Molverhältnis 3,6/1)

symmetrische Wasserstoffbrückenbindung der Form $(RO-H-OR)Na$ zugrunde liegen. Ferner zeigt die molare Zusammensetzung der Reaktanten, daß über das Molverhältnis 1:1 hinaus Assoziation besteht, entsprechend der Formulierung $RONa(ROH)_x$, wobei x als Funktion der ROH -Konzentration bis zu einem maximalen Wert variabel ist. Während beim molaren Verhältnis

$$C_6H_5OCH_2CH_2OH/C_6H_5OCH_2CH_2ONa = 3,75/1$$

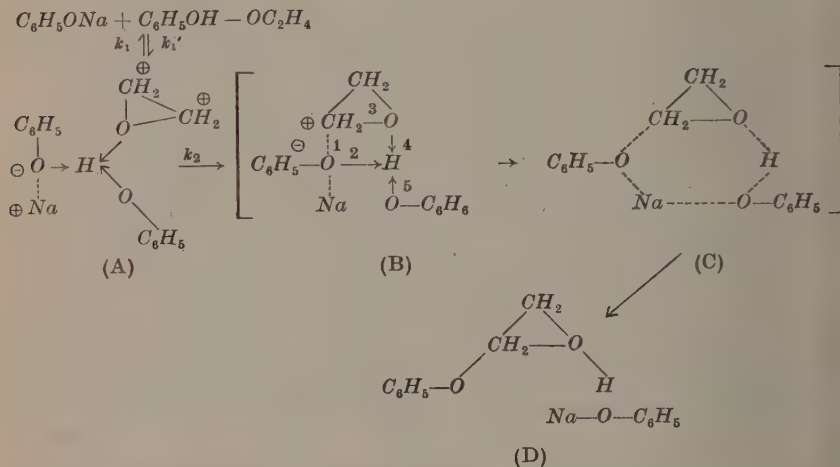
(Abb. 6 B) bereits vollständige Auslöschung eingetreten ist, findet man beim CH_3OH/CH_3ONa -Verhältnis von 3,6/1 (Abb. 7 B) die OH -Valenzbande noch schwach angedeutet. Der Assoziationsgrad und damit das Komplexgleichgewicht weist innerhalb der einzelnen alkoholischen Systeme, je nach dem zugehörigen Rest (R), Unterschiede auf. Auf eine weitere mit der Assoziation zusammenhängende Veränderung des IR-Spektrums, die im bandenarmen Methylalkohol-Natriummethylat-Spektrum am deutlichsten noch zu beobachten ist, sei besonders hingewiesen. Die $C-O$ -Valenzschwingung von Methanol bei $9,6 \mu$ wird durch Alkalizusatz nach kürzeren Wellen hin verschoben. Im Assoziationskomplex bewirkt also die Lockerung der $O-H$ -Bindung durch Bildung einer symmetrisch aufgebauten Wasserstoffbrücke eine Verfestigung der $C-O$ -Bindung. Die durch die Bindungslockerung gesteigerte Protonenaktivität wird ihrerseits wiederum eine Erhöhung des Reaktionsvermögens zur Folge haben. Auf diesem Effekt dürfte ganz allgemein die katalytische Wirksamkeit von Basenzusätzen auf alkoholische Reaktionskomponenten (z. B. bei der Umesterung) beruhen.

III. Diskussion der Ergebnisse

a) Der Reaktionsverlauf

Das dimere Äthylenoxyd-Phenol-Addukt befindet sich im Komplex mit Natriumphenolat in reversibler Assoziation. Dabei stellt sich bei überschüssigem Äthylenoxydgehalt je nach der Phenol- und der Natriumphenolatkonzentration eine bestimmte Komplexkonzentration ein. Dieser stabilisierte, durch symmetrische Wasserstoffbrückenbindung ladungsmäßig ausgeglichene Katalysatorkomplex (A) kann bei günstigen energetischen Bedingungen in eine asymmetrische Form, also in einen ladungsmäßig gerichteten Zustand übergehen (B). Das negative Ladungsinkrement am Phenolatsauerstoff führt durch Ab-sättigung mit den positiv geladenen Methylengruppen des Äthylen-

oxyds (Bindung 1) neben der Auflösung der Wasserstoffbrückenbindung (2) zu einer Lockerung der CH_2-O -Bindung (3). Damit ist eine Verfestigung der $O-H$ -Bindung (4) auf Kosten der $O-H$ -Bindung (5) verbunden. Es kommt zur irreversiblen monomolekularen Umwandlung des Bindungssystems unter Aufspaltung des Äthylenoxydringes ($C \rightarrow D$). Neben Monoäther resultiert wiederum Natriumphenolat als Reaktionsprodukt. Der Reaktionszyklus schließt sich damit.



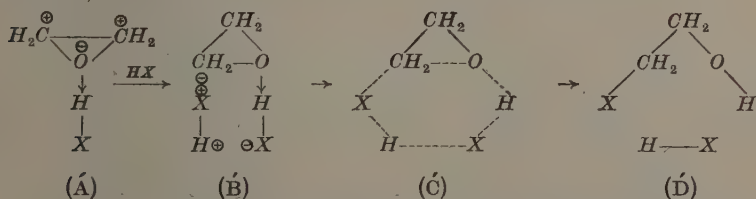
Die Stabilitätsunterschiede der beiden ternären Komplexsysteme (Äthylenoxyd-Phenol-Natriumphenolat und Äthylenoxyd-Monoäther-Natriumphenolat) sind die Ursache für das selektive Reaktionsverhalten des Natriumphenolats. In Gegenwart von Phenol kann es praktisch nicht zur Ausbildung eines *monoätherhaltigen* Katalysator-komplexes und damit auch *nicht* zur Reaktion des Monoäthers mit Äthylenoxyd kommen. Ein geringer Bruchteil der Monoäthermoleküle wird jedoch entsprechend der Energieverteilung so aktiv sein, daß er mit Phenol in Reaktionskonkurrenz treten wird. Dieser Anteil ist aber so klein (etwa 4%), daß er den Reaktionsverlauf nicht beeinflußt. In Abb. 1 erkennt man das am geringen Unterschied der molaren Äthylenoxyd- und Phenolabnahme.

Wie die Größe der Geschwindigkeitskonstante k_2 zeigt, vollzieht sich die Umwandlung im Reaktionskomplex nur langsam. Ein Teil des Katalysators ist dadurch im Komplex gebunden, steht also dem

Reaktionssystem nicht frei zur Verfügung. Bei einem *reinen* Ionenmechanismus, also bei gelösten $PhO^- Na^+$ und $PhO-H$ -Bindungen, dürfte durch Komplexbildung keine Verminderung der eingebrachten Katalysatormenge eintreten. Die Reaktion müßte bei konstanter Katalysatorkonzentration bezüglich Phenol eindeutig nach 1. Ordnung verlaufen, was aber im Widerspruch zu den kinetischen Befunden steht.

b) Das Reaktionsprinzip der Äthylenoxyd-Kondensation

Der für die erste Additionsstufe der Äthylenoxydanlagerung an Phenol aufgefundene Reaktionsmechanismus stellt allgemein das Reaktionsprinzip der Äthylenoxyd-Kondensation dar. Der bisher in einen kationischen und anionischen Additionsvorgang eingeteilte Reaktionsverlauf* läßt sich mit dem Komplexmechanismus zwanglos zu einem gemeinsamen Reaktionsschema zusammenfassen. Äthylenoxyd als cyclischer reaktionsfähiger Äther ist als LEWIS-Base bestrebt, mit LEWIS-Säuren unter Assoziation zu einem Ätherat zusammenzutreten. Starke LEWIS-Säuren wie z. B. BF_3 , $SnCl_4$, starke anorganische Säuren, im abgeschwächten Maße aber auch organische Säuren (unten als HX bezeichnet, wobei H das Atom mit Elektronenlücke bedeutet) sind *selbst* in der Lage, das im Ätheratkomplex bereits gelockerte Bindungssystem mit symmetrischer Ladungsverteilung (A') im Wechselwirkungsprozeß (B') durch asymmetrische Ladungsverschiebung so zu aktivieren, daß es zur Ringaufspaltung (C') \rightarrow (D') kommt.



Schwache LEWIS-Säuren, wie Phenole und Alkohole, aktivieren dagegen im Ätherat die Bindung unzureichend, so daß unter Normalbedingungen (Temperatur bis $100^\circ C$) nur wenig Ätherataddukte vorhanden sind (Energieverteilung), die eine zur Aufspaltung genügende asymmetrische Ladungsverschiebung erhalten. Erst durch Zusatz

* Einzelheiten siehe ¹.

basischer Katalysatoren, im einfachsten Fall der Alkalisalze der betreffenden Stoffe, erhält man unter den gleichen Bedingungen befriedigende Umsätze. Der basische Katalysator assoziiert sich an das $PhOH-(ROH-)$ -Äthylenoxyd-Ätherat unter Ausbildung eines von der Wasserstoffaktivität abhängenden mehr oder weniger stabilen ternären Komplexes. Die Wasserstoffbrückenbindung zum Katalysator verstärkt die ursprünglich geringfügige Ladungsverschiebung in den Ätheratliganden und führt zu einem weitgehend gelockerten Bindungssystem, jedoch noch mit ausgeglichener Ladungsverteilung, im Äthylenoxyd wie es Formelbild (A) anzeigt. Durch Wechselwirkung der Assoziationskomponenten kann es im Katalysatorkomplex, wie bereits beschrieben wurde, zu einer so großen asymmetrischen Ladungsverschiebung kommen (B), daß eine Aufspaltung des Äthylenoxydringes stattfindet (C) \rightarrow (D).

Zusammenfassend ausgedrückt, beruht das Prinzip der Basenkatalyse auf der mit der gesteigerten Protonenaktivität verbundenen Bindungslockerung der Reaktionskomponenten im Katalysatorkomplex. In beiden Fällen ist also die LEWIS-Säure das spaltende Agens, nur mit dem einen Unterschied, daß einmal die ursprüngliche Aktivität bereits ausreicht, das andere Mal die für die Spaltung notwendige Aktivität erst durch die Basenassoziation erzeugt wird. Die Reaktionsabläufe $A\ B\ C\ D$ und $A'\ B'\ C'\ D'$ weisen deshalb einen vollkommen analogen Mechanismus auf.

Neben der Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Äthylenoxyd-Addition dürften die Untersuchungsergebnisse durch die Identifizierung der Assoziatkomplexe und ihre Bedeutung für das Reaktionsgeschehen allgemein dazu beitragen, die Vorgänge aufzuzeigen, die den Reaktionsablauf in flüssiger Phase mitbestimmen können. Bei Betrachtung der Reaktionsvorgänge, besonders bei der Aufklärung kinetischer Zusammenhänge, wird das Assoziat häufig an Stelle der Einzelmoleküle treten. Die Reaktion selbst ist dann nicht die Folge eines zufälligen Zusammentreffens der Reaktionskomponenten, sondern tritt bei der steten Wechselwirkung der Reaktanten, die bereits miteinander in einem Assoziationskomplex vereinigt sind, ein. In ihm ist also das Reaktionssystem bereits vorgebildet. Sind mehrere Assoziationssysteme möglich, so wird das stabilste, also das bevorzugt gebildete, das reaktionsbestimmende sein und die Stabilitätsunterschiede in der Ausbeute an Haupt- und Nebenprodukt zum Ausdruck kommen. Die Komplexstabilität bestimmt die Größe der Aktions-

konstante und der Aktivierungsenergie mit. Weiterhin wird damit wohl quantitativ gezeigt, daß auch niedermolekulare Katalysatorsysteme mit dem Substrat analog dem bei Enzymen charakteristischen Mechanismus in Reaktion treten können. Der bei Enzymreaktionen aus kinetischen Gründen postulierte Katalysator-Substratkomplex wird im vorliegenden Fall eindeutig identifiziert. Die durch die Assoziationswirkung der Reaktanten bewirkte Bindungslockerung leitet letztlich das Reaktionsgeschehen ein.

IV. Experimentelles

Einzelheiten über die Durchführung der kinetischen Messungen, wie Darstellung und Reinigung der Ausgangssubstanzen, Meßvorgang und Analysemethoden siehe unter ¹.

Zur Aufnahme der IR-Spektren der untersuchten Systeme wurden die IR-Spektrophotometer „Modell 21“ und „Infracord“ der Fa. Perkin-Elmer verwendet.

Die Dampfdruckmessungen sind nach der statischen Methode im Temperaturbereich von 15 bis 25°C durchgeführt worden. Das Manometer und der Kolben mit der Meßsubstanz waren an ein Isoteniskop als Nullinstrument angeschlossen.

Solvent Effect on Optical Rotation I Optical Rotation of *l*-Santonin

By

A. J. MUKHEDKAR

Department of Chemistry, University of Poona, India

With 1 figure

(Received December 28, 1959)

The overall solvent field cannot explain the total solvent effect on optical rotation; even weak specific interactions and liquid structure have important contribution to total solvent effect. The specific interactions are responsible for changes in vicinal effects and the corresponding changes in rotatory dispersion of the optically active solutes. Rotatory dispersion of *l*-santonin in forty-three solvents were studied and the data in different groups of solvents were discussed in light of Ingold's ideas of electron displacement.

Large body of data have been reported in literature about the environmental effects on optical activity. PATTERSON¹ has tried to correlate molecular solution volume and optical activity; such correlation is of less importance as the two properties are not proportionately equally sensitive to different intermolecular forces. According to classical theories optical rotation is directly related to a function of refractive index; however, the deviations observed² in the relationship between optical rotation and refractive index using RULE's data³ indicate that some other factors in addition to refractive index contribute to the total environmental effect. BECKMANN⁴ attributed all the changes in rotivity to the distortion of the molecular frame-work due to solvent field. It is assumed that the changes in rotivity (optical rotations corrected for the effect of refractive index of the medium,

¹ T. S. PATTERSON, et al., J. chem. Soc. [London] **79** (1901) 167, et seq.

² A. J. MUKHEDKAR, J. Poona Univ., in Press.

³ H. G. RULE, et al., J. chem. Soc. [London] **125** (1924) 2155, et seq.

⁴ C. O. BECKMANN and K. COHEN, J. chem. Physics **4** (1936) 784.

$\Omega_\lambda = \frac{[\alpha]_\lambda}{n_\lambda^2 + 2}$) is directly proportional to the electrostatic field of the solvent acting on the active molecule:

$$\Omega_\lambda = \Omega_\lambda^0 + \Omega'_\lambda F. \quad (i)$$

Here Ω^0 is the ideal ($F = 0$) specific rotivity and Ω' is a deformibility constant $\left(\frac{d\Omega}{dF}\right)$. The validity of this assumption is critically discussed by EYRING⁵. Using statistical methods it is shown that the solvent field acting on the active molecule is

$$F = \frac{2\mu\alpha}{d^3} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}. \quad (ii)$$

A straight line plot is, therefore, expected for $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$ vs. Ω ; the slope of the straight line will be zero for nonpolar optically active solutes ($\mu\alpha = 0$). Eq. (i) was verified for *d*-pinane⁴; however RULE's data³ for *n*-menthyl, *l*-isocamphane, *l*-dibornyl and *d*-isocamphane gave straight lines with appreciable slope when the data in nonpolar solvents only were considered (the points corresponding to polar solvents deviate too much from the mean straight line). For polar solutes like *l*-benzoin⁶ a straight line through points corresponding to aliphatic solvents could possibly be drawn; but the points corresponding to aromatic solvents are too scattered. For *l*-benzoin methyl ether⁶ a straight line could possibly be drawn for aromatic solvents while the points corresponding to aliphatic solvents are too scattered. It is clear from these results that the observed solvent effect is very sensitive even to weak specific interaction and liquid structure which are not solely related to the dielectric constant (which is only an overall measure of the electric property) of the medium.

The specific interactions are due to nucleophilic and electrophilic centres created in an overall electrically neutral molecule. The solvent molecules (polar or polarisable) orient about the solute molecule by coulomb attraction. The solvated system is more stable than the original one due to the electrostatic attraction. The possible organisation of the solvent molecules as a result of solvation will decrease the entropy; the changes in heat content have to be considered in

⁵ W. J. KAUFMANN, J. E. WALTER and H. EYRING, Chem. Reviews **26** (1940) 339.

⁶ H. G. RULE and J. CRAWFORD, J. chem. Soc. [London] **1937** 138.

order to appreciate the shift in equilibrium. Solvation itself affects the polarization of the solute molecule. The change in electron density at the electron deficient or electron rich centre of the original molecule, will produce an appreciable change in optical rotation, if these centres are directly attached to the asymmetric carbon atom; otherwise a minor, higher order change in optical rotation is expected. It is expected that the electron migration produced as a result of hydrogen bond formation will have a large effect on optical rotation. Well defined inflections are observed¹ in concentration-optical rotation curves for diethyl-*d*-tartrate in various solvents; these curves can be explained in terms of different rotational parameters of different species, the equilibrium between which changes with environment. Recent spectroscopic study⁷ of diethyl-*d*-tartrate shows the presence of both inter- and intra-molecular hydrogen bonded species.

In the present work the rotatory dispersion of *l*-santonin in a variety of solvents has been studied. The variable factors affecting optical activity have been kept at a minimum by choosing structurally related solvents for the present study, so that the magnitude of polarization could be compared with the observed solvent effect. The constitutional formula given to santonin by CLEMO, HAWORTH and WALTON⁸ is:

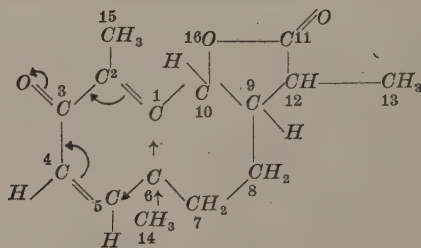


Fig. 1

According to this formula santonin contains four asymmetric centres, so that sixteen optically active forms should be possible. In *l*-santonin the lactone ring is trans-fused to the cyclohexane ring⁹.

⁷ S. K. K. JATKAR, B. N. MATTOO and A. J. MUKHEDKAR, Symposium on Raman and Infra-red Spectra, Nainital (India), in Press.

⁸ G. R. CLEMO, R. D. HAWORTH and E. WALTON, J. chem. Soc. [London] 1929, 2368.

⁹ HUNG-MINLON and CHOW WEI-ZAU, Scientia Sinica VI (1957) 265.

JATKAR and KULKARNI¹⁰ confirmed the structure given by CLEMO et al. from the electric polarisation study. Optical rotations of *l*-santonin have been studied in aqueous alcohols, acids etc.¹¹ which are of little use in the study of solvent effect.

A change in electron density on oxygen in the carbonyl group at 3 (affecting the asymmetric centre at 6) will make an important contribution to the solvation; the hydrogens at C_4 and C_5 will also take part in solvation which will affect the same asymmetric centre. From the molecular models it is observed that the methyl group at 14 cannot rotate freely. These two factors will be responsible for the changes in the contribution from the asymmetric centre 6 to the total optical rotation of the molecule. A relatively minor electron displacements at 11 and 16 can also contribute to the solvent effect.

Experimental

l-Santonin was purified by repeated crystallization from acetone. The solvents used in the present work were purified by standard methods.

Rotatory dispersion was studied on a photoelectric spectropolarimeter¹² constructed by the author.

Data and Results

The results in different related solvents are given in the following tables and these are discussed in the light of the molecular structure of the solvents.

(i) Aliphatic Solvents

In the present discussion INGOLD's ideas of electron displacement¹³ are used. For a comparative study, the optical rotation in the absence of any interaction is essential. As the solubility of *l*-santonin in paraffinic solvents is very small, the optical rotation in benzene has been considered as a reference.

¹⁰ S. K. K. JATKAR and (Miss) S. B. KULKARNI, PH. D. THESIS, Bombay University (1950).

¹¹ Beilstein Handbuch der Organischen Chemie, Band XVII-A (1933) 500.

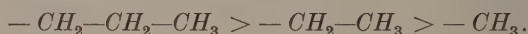
¹² A. J. MUKHEDKAR, J. Poona Univ., in Press.

¹³ C. K. INGOLD, 'Structure and Mechanism in Organic Chemistry', C. Bell & Sons Ltd., London (1953).

Table 1

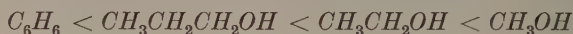
Solvent	Concentration gms/100 ml.soln.	Specific rotation, $-\left[\alpha\right]_{\lambda m \mu}^{27}$					
		644	589	546	517	486	436
Benzene	0.225	54.90	70.0	85.5	102.0	121.2	177.0
Methyl alcohol	0.175	156.2	196.9	242.0	287.0	351.0	489.5
Ethyl alcohol	0.179	145.0	183.5	222.3	268.3	322.6	465.0
<i>n</i> -Butyl alcohol	0.180	135.1	171.0	208.3	253.2	300.3	434.8

The electrons repulsion due to inductive effect ($+I$) in the homologous series, is in the following order:



This is in agreement (after taking into considerations the common polarization effects in a given homologous series) with the dissociation constants of aliphatic acids¹⁴ and autoprotolysis constants of alcohols¹³.

The tendency of hydrogen bond formation between the hydrogen in $-\text{CH}$ group and oxygen in $-\text{C}=\text{O}$ group will decrease from methyl to higher alcohols as a result of the least competitive electron drift from the methyl group to the oxygen; this results in decreasing vicinal changes on the asymmetric centre attached to $-\text{C}=\text{O}$ group. The optical rotations for solvents showing positive environmental effect are, therefore, expected in the following order:

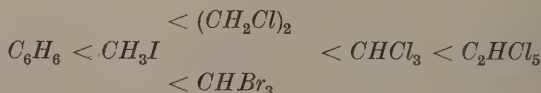


as is observed with *l*-santonin.

The inductive effect ($-I$) in *C*-halide is in the usual order:



The strength of solvation is also found to vary in the same order (cf. Table 2):



¹⁴ H. C. BROWN, D. H. MCDANIEL and O. HAFLINGER, 'Determination of Organic Structures by Physical Methods' edited by E. A. Braude and F. C. Nachod, Academic Press, Inc., New York (1955), Chapter XIV.

Table 2

Solvent	Concentration gms/100 ml.soln.	Specific rotation, $-\left[\alpha\right]_{\lambda m \mu}^{27}$					
		644	589	546	517	486	436
Benzene	0.225	54.9	70.0	85.5	102.0	121.2	177.0
Iodoethane	0.612	113.6	144.5	175.4	212.8	251.3	363.6
Ethylene chloride	0.836	122.7	155.5	189.4	227.3	270.3	392.7
Bromoform	0.884	130.4	163.0	201.4	240.1	288.0	404.8
Chloroform	0.860	132.6	166.1	202.8	243.5	290.0	410.7
Pentachloroethane	0.920	133.8	167.0	203.3	243.3	290.9	410.8

Table 3

Solvent	Concentration gms/100 ml.soln.	Specific rotation, $-\left[\alpha\right]_{\lambda m \mu}^{27}$					
		644	589	546	517	486	436
Benzene	0.225	54.9	70.0	85.5	102.0	121.2	177.0
Ethyl alcohol	0.179	145.0	183.5	222.3	268.0	322.6	465.0
Ethyl acetate	0.790	124.0	157.5	192.3	232.6	274.0	396.8
Acetone	0.861	137.0	174.5	213.2	256.4	306.7	446.4
<i>p</i> -Dioxane	0.832	109.7	138.7	170.0	206.2	245.1	350.9

The strong $-I$ effect probably over-compensates the $+M$ effect in carboxylic acids and esters; it is revealed by the electronic (U.V.) spectra of acid/ester and keto $C=O$. Oxygen of the carbonyl is, therefore, more negative than that of the carboxyl. This results in stronger solvation of santonin with acetone as compared to that with ethyl acetate; the optical rotations (cf. Table 3) confirm this. The electron displacements in dioxane and ethyl alcohol by inductive mechanism explain the observed stronger solvation (and higher optical activity) in the latter medium.

(ii) Aromatic Chlorocompounds

The ionic structures considered in the m. o. treatment for benzene are responsible for the reactivity of benzene. The reactivity of the aromatic nucleus increases in toluene due to $+I$ and $+ \text{quasi-}M$ (hyperconjugative, $\downarrow \overline{C} \equiv H_3$) effects of the methyl group. Unlike aliphatic halides the dipole moment of aryl halides is largely affected

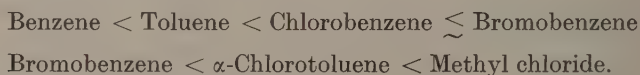
Table 4

Solvent	Concen- tration gms/100 ml. soln.	Specific rotation, $-\left[\alpha\right]_{\lambda m \mu}^{27}$					
		644	589	546	517	486	436
Benzene	0.225	54.9	70.0	85.5	102.0	121.2	177.0
Bromobenzene	0.700	111.3	140.3	172.1	203.8	241.2	358.4
Chlorobenzene	0.731	109.8	138.0	167.1	200.0	238.0	356.2
<i>o</i> -Chlorotoluene	0.512	—	122.0	149.3	178.6	211.4	305.5
<i>m</i> -Chlorotoluene	0.490	—	136.6	168.8	203.2	243.3	360.5
<i>p</i> -Chlorotoluene	0.450	—	111.7	136.4	162.6	194.2	281.7
α -Chlorotoluene	0.716	108.5	137.5	166.7	201.4	240.6	355.0

by the $+M$ effect of the halogen atom. The dipole moment, for example, of chlorobenzene is $1.73 D^{15}$, while that of chloromethane is $2.15 D^{15}$. The electron displacements due to halogens are in the order:

$$\left. \begin{array}{l} -I \\ +M \end{array} \right\} F > Cl > Br > I.$$

These two opposing effects result in the dipole moments¹⁵ of $Cl-\varnothing$ and $Br-\varnothing$ (\varnothing representing aromatic nucleus) of the same order, viz. 1.73 and $1.74 D$ respectively. It is obvious that α -chlorotoluene will be of an intermediate character between chlorobenzene and methyl chloride. The strength of solvation with santonin should, therefore, be in the following order:



This is found to be the case (cf. Table 4).

In chlorotoluene, the possible electron displacements due to both chlorine and methyl group have to be considered. In *o*-chlorotoluene and *p*-chlorotoluene the $+M$ effect of $-Cl$ atom and $+M$ effect of $-CH_3$ group are in opposition; in addition, the $-I$ effect of $-Cl$ and $+I$ effect of $-CH_3$ in *o*-chlorotoluene oppose each other while in *p*-chlorotoluene these reinforce, the magnitude of I in the latter being smaller. In *m*-chlorotoluene the $+M$ effect of $-Cl$ and

¹⁵ L. G. WESSON, 'Tables of Electric Dipole Moments' a publication of the Technology Press, Massachusetts, Institute of Technology (1948).

+ quasi-*M* effect of $-CH_3$ are favourable to each other. From these considerations the order of optical rotations of *l*-santonin will be in the order:

o-Chlorotoluene < *p*-Chlorotoluene < *m*-Chlorotoluene

m-Chlorotoluene < α -Chlorotoluene (cf. Table 4).

The order of electronic polarization suggested for chlorotoluene, should also be the same for cresols. This is confirmed by the dissociation constants data:

	<i>pK</i> in water ¹⁴
Phenol	9.94
<i>o</i> -Cresol	10.28
<i>p</i> -Cresol	10.19
<i>m</i> -Cresol	10.08

(iii) Anilines and Toluidines

Aniline is a hybrid of the Kekule and quinoid structures due to +*M* effect of $-NH_2$ group. It is opposed by $-I$ effect. The negative sign of the Kerr constant suggests that the resultant dipole must act at some angle ($\sim 48^\circ$) to the plane of the benzene ring (along which the polarizability of the molecule is greatest). Similarly the higher values of dipole moments of anilines (Aniline, $\mu = 1.54^{15} D$) than aliphatic amines ($\mu = 1.3\text{--}1.4^{15} D$) suggest the unsymmetrical arrangements of the valances of nitrogen w. r. t. the aromatic ring. The quasi-mesomeric effect is not, therefore, important in anilines. The +*I*

Table 5

Solvent	Concentration gms/100 ml. soln.	Specific rotation, $-\left[\alpha\right]_{\lambda m \mu}^{27}$					
		644	589	546	517	486	436
Benzene	0.225	54.9	70.0	85.5	102.0	121.2	177.0
Aniline	0.443	86.0	108.7	134.2	158.7	190.5	277.8
<i>o</i> -Toluidine	0.828	80.3	101.5	125.6	148.6	178.6	253.2
<i>m</i> -Toluidine	1.012	87.5	111.1	137.0	162.6	196.1	282.8
Methyl aniline	0.872	72.4	99.0	122.0	143.0	173.9	250.0
Dimethyl aniline	0.730	67.2	84.9	104.7	125.0	147.1	215.1
Ethyl aniline	0.832	64.7	82.6	101.0	120.2	142.2	206.2
Diethyl aniline	0.788	59.7	75.6	93.5	110.5	131.6	192.3

effect of $-CH_3$ in methyl aniline results in an increase in its basic strength. In toluidines the + quasi- M effect is also important. Unlike *o*- and *p*-toluidines, + quasi- M effect favours the + M effect of $-NH_2$ in *m*-isomer. The reported data of acid dissociation constants of anilines and toluidines are in agreement with the mechanisms of electron displacements:

	pK^{14}
<i>o</i> -Toluidine	4.38
Aniline	4.58
<i>m</i> -Toluidine	4.67
Methyl aniline	4.85
Dimethyl aniline	5.06
Ethyl aniline	5.11
Diethyl aniline	6.56

From the electron displacements discussed above the specific interactions and, therefore, the solvent effect on optical rotation are expected in the following order:

o-Toluidine \lesssim Aniline $<$ *m*-Toluidine

Dimethyl aniline $<$ Methyl aniline $<$ Aniline

Diethyl aniline $<$ Ethyl aniline $<$ Methyl aniline.

The results (cf. Table 5) are in conformity with these conclusions.

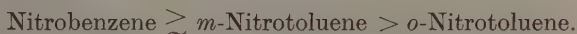
(iv) Aromatic Nitrocompound

Unlike aniline, nitrobenzene has positive Kerr constant and the $-I$ and $-M$ effects reinforce each other. If association of *l*-santonin-hydrogens at C_4 and C_5 with negative oxygens of $-NO_2$ is taken into

Table 6

Solvent	Concentration gms/100 ml. soln.	Specific rotation, $-\left[\alpha\right]_{\lambda m \mu}^{27}$					
		644	589	546	517	486	436
Benzene	0.225	54.9	70.0	85.5	102.0	121.2	177.0
Nitrobenzene	0.485	138.9	178.6	217.4	257.7	307.7	450.5
<i>m</i> -Nitrotoluene	0.635	127.4	160.8	198.0	236.4	281.7	411.5
<i>o</i> -Nitrotoluene	0.987	118.6	150.4	185.9	219.8	266.7	384.6

account, the tendency of such a solvation involves the following considerations. Firstly, the + quasi-*M* effect in *m*-nitrotoluene is inoperative; secondly the *o*-methyl group exerts steric influence, inhibiting the resonance. This would result in the following solvation order:



This is the observed order of solvation (and optical rotation).

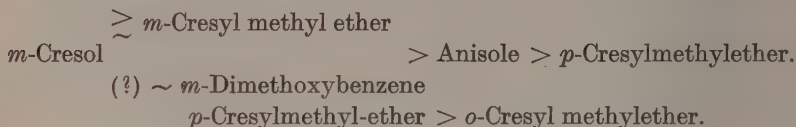
(v) Aromatic Esther

As in the chloro-substitution, the $-I$ and $+M$ effects of $-OH$ in phenol play an important role in electronic displacements. The + quasi-*M* effects of $-CH_3$ in *m*-cresol favours + *M* effect of $-OH$. The $-I$ effect of $-OCH_3$ will be reduced by the competing effects in $-CH_3$, while + *M* effect may slightly increase by a favourable + quasi-*M* effect of $-CH_3$. The polarization in anisole may, therefore, be comparable with that in phenol. In *o*- and *p*-cresyl methyl ether the + quasi-*M* effect of $-CH_3$ will be unfavourable to the main + *M* effect of $-OCH_3$, so that the electronic displacements in these ethers will be comparatively weaker than those in *m*-cresyl-methyl ether where + quasi-*M* effect of $-CH_3$ favours the main + *M* effect of $-OCH_3$ (similar to chlorotoluenes, vide supra). In *o*-cresyl methyl ether, steric inhibition of resonance due to large sizes of $-OCH_3$ and $-CH_3$, in addition to the unfavourable + quasi-*M* effect will weaken the electronic displacements. The electronic displacements due to

Table 7

Solvent	Concentration gms/100 ml. soln.	Specific rotation, $-\left[\alpha\right]_{\lambda m \mu}^{27}$					
		644	589	546	517	486	436
Benzene	0.225	54.9	70.0	85.5	102.0	121.2	177.0
<i>m</i> -Cresol	0.445	108.1	137.0	166.7	200.0	237.0	355.1
Anisole	0.916	96.5	121.0	149.8	178.1	209.6	303.5
<i>o</i> -Cresylmethyl ether	0.580	74.6	94.3	116.3	137.0	166.1	238.1
<i>m</i> -Cresylmethylether	0.544	—	124.2	152.2	181.8	215.1	312.5
<i>p</i> -Cresylmethyl ether	0.586	83.3	105.0	129.5	153.1	188.3	250.0
<i>m</i> -Dimethoxy benzene	0.624	—	123.2	152.1	182.4	215.3	313.0

$-OCH_3$ groups in *m*-dimethoxy benzene will reinforce each other. The expected order of solvent effect on optical rotation of *l*-santonin, will be, therefore, as follows:



The optical rotations (cf. Table 7) are in fair agreement with these conclusions.

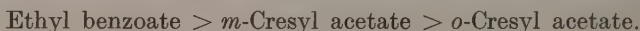
(vi) Aromatic esters

On acetylation of phenol the $+M$ effect of the oxygen joined to the aromatic nucleus leads to decrease in the $+M$ effect in the aromatic nucleus and diminished solvent effect compared to that in phenol. Similar to *o*-cresylmethylether the steric hindrance of resonance is expected in *o*-cresyl acetate. In *m*-cresyl acetate $+M$ effect due to $-CH_3$ will favour the main $+M$ effect due to oxygen.

Table 8

Solvent	Concen- tration gms/100 ml. soln.	Specific rotation, $-\left[\alpha\right]_{\lambda}^{27}$					
		644	589	546	517	486	436
Benzene	0.225	54.9	70.0	85.5	102.0	121.2	177.0
<i>m</i> -Cresol	0.445	108.1	137.0	166.7	200.0	237.0	355.1
<i>o</i> -Cresyl acetate	0.422	—	126.3	154.3	183.5	222.2	320.5
<i>m</i> -Cresyl acetate	0.474	100.0	127.1	156.2	185.2	223.2	322.6
Ethyl benzoate	1.030	124.2	157.5	192.9	230.2	271.2	396.7

Unlike cresyl acetates, the $-M$ effect in ethyl benzoate is favoured due to the presence of $C=O$ in conjugation with the aromatic nucleus. The polarisation and, therefore, the strength of solvation (optical rotation data: cf. Table 8) of *l*-santonin will be in the following order:



(vii) Aromatic Aldehydes and Ketones

The $-M$ effect in acetophenone and benzaldehyde has an important contribution to the true state of the molecule. The $-I$ effect is also favourable to the $-M$ effect. In salicylaldehyde and *o*-hydroxy-acetophenone the $+M$ effect of $-OH$ favours the $-M$ effect due to

Table 9

Solvent	Concen- tration gms/100 ml.soln.	Specific rotation, $-\ [\alpha]_{\lambda m \mu}^{27}$					
		644	589	546	517	486	436
Benzene	0.225	54.9	70.0	85.5	102.0	121.2	177.0
Salicylaldehyde	0.727	117.1	151.3	186.5	224.2	264.1	383.2
Acetophenone	0.466	123.5	156.2	191.2	229.9	269.3	392.3
<i>o</i> -hydroxy acetophenone	0.896	111.7	141.7	173.0	206.2	250.0	361.0
Ethyl benzoate	1.030	124.2	157.5	192.9	230.2	271.2	396.7

$C = 0$. The resulting high ionic character and the favourable steric conditions of $-C = 0$ and $-OH$ are responsible for the strong intra-molecular interaction (e.g. the absence of 7000 cm^{-1} , the second harmonic of the stretching frequency of $-OH$, in the near infrared spectra, etc.). The intramolecular H -bonding will result in a comparatively weaker solvent effect. Ethyl benzoate is likely to be comparable with acetophenone because of a higher favourable $+M$ effect of $-OEt$ and a higher opposing $-I$ effect.

Ethyl benzoate \sim Acetophenone $>$ *o*-Hydroxy acetophenone
o-Hydroxy acetophenone $>$ Salicylaldehyde.

The same order is observed for optical rotations.

(viii) Chlorobenzene and *o*-chlorophenol

Although the $+M$ effects of $-Cl$ and $-OH$ are in opposition in *o*-chlorophenol, the $+M$ effect of $-OH$ favours the important $-I$ effect of $-Cl$. Similarly $+M$ effect of $-Cl$ will favour the $-I$ effect of $-OH$ in the *o*-position. These favourable $-I$ effects will produce

Table 10

Solvent	Concen- tration gms/100 ml.soln.	Specific rotation, $-\ [\alpha]_{\lambda m \mu}^{27}$					
		644	589	546	517	486	436
Benzene	0.225	54.9	70.0	85.5	102.0	121.2	177.0
<i>m</i> -Cresol	0.445	108.1	137.0	166.7	200.0	237.0	355.1
Chlorobenzene	0.731	109.8	138.0	167.1	200.0	238.0	356.2
<i>o</i> -Chlorophenol	0.889	110.9	140.3	171.2	205.3	242.7	363.9

large ionic character in $C-Cl$ and $O-H$ bonds. The favourable positions for intramolecular interaction results in a five membered H -bonded ring. From the near-infrared spectral study it is concluded that $\sim 90\%$ of the molecules have weak intramolecular hydrogen bonds. In spite of this, *l*-santonin in *o*-chlorophenol can solvate with the non-hydrogen bonded $-OH$. It is observed that the solvent effect is of the same order as that in chlorobenzene and *m*-cresol.

(ix) Heterocyclic compounds

The increased resonance in quinoline (resonance energy = 69 kcal./mole) compared to benzene (resonance energy = 39 kcal./mole) is due to the large number of bonds in conjugation; this increase the formal charge on the terminal groups. The optical rotations in quinoline are, therefore, higher than those in benzene. In furfural the reactive aldehyde group is in conjugation with the bonds in the heterocyclic ring. Furfural will have greater tendency to solvate than salicylaldehyde, because of the strong intra-molecular hydrogen bonds in the latter; these considerations are reflected on optical rotation.

Table 11

Solvent	Concentration gms/100 ml.soln.	Specific rotation, $-\ [\alpha]_{\lambda m \mu}^{27}$					
		644	589	546	517	486	436
Benzene	0.225	54.9	70.0	85.5	102.0	121.2	177.0
Quinoline	0.151	128.2	162.3	198.8	237.0	280.1	408.2
Furfural	0.501	138.5	174.8	216.5	256.4	303.0	442.5
Salicylaldehyde	0.727	117.1	151.3	186.5	224.2	264.1	383.2

The optical rotation data reported in literature can be explained with the view point taken in the present discussion. It can be, therefore, concluded that the data in various solvents cannot be brought under the same overall effect of the solvent field; however the data in similar solvents can be compared satisfactorily.

Acknowledgement

The author's grateful thanks are due to Professor S. K. K. JATKAR for his keen interest and valuable guidance in this work.

Widerstandsänderungen bei der Chemisorption von Gasen an dünnen Metallschichten

Von

W. M. H. SACHTLER und G. J. H. DORGELO

Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam
(Shell Internationale Research Maatschappij N. V.)

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 25. 1. 60)

The chemisorption of hydrogen or other non-metallic absorbates on the surface of metal layers effects a sharp initial increase in the electrical resistance of these layers. On the other hand, absorption of hydrogen in the metal lattice often causes the resistance to decrease. In the case of platinum a temperature as low as -210°C is necessary for suppressing absorption of hydrogen.

Zur Untersuchung des Bindungszustandes bei der Chemisorption von Gasen an Metallen ist in den letzten Jahren neben dem Austrittspotential und den magnetischen Eigenschaften auch der elektrische Widerstand von Metallfilmen herangezogen worden, der bekanntlich durch eine Chemisorption meßbar geändert wird. Anfänglich lag diesen Messungen die Arbeitshypothese zugrunde, daß der Widerstand sich im gleichen Sinne ändere wie das Elektronenaustrittspotential, also Widerstandszunahme bei Elektronenverschiebung zum Adsorbat und Widerstandsabnahme bei Elektronenverschiebung zum Film^{1,2}. Zweifel an dieser Hypothese traten jedoch auf, nachdem immer mehr Systeme untersucht wurden und bei Benutzung extremer Vakuumbedingungen in allen Fällen Widerstandserhöhungen für die Erstadsorption auf die jungfräulichen Metalloberflächen festgestellt wurden³. So verfolgten wir in größtenteils unveröffentlichten Arbeiten

¹ R. SUHRMANN und K. SCHULZ, Z. physik. Chem. Neue Folge 1 (1954) 76.

² J. J. BROEDER, L. L. VAN REIJEN, W. M. H. SACHTLER und G. C. A. SCHUIT, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60 (1956) 838.

³ W. M. H. SACHTLER, J. chem. Physics 25 (1956) 751.

die Adsorption von Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Wasser, Ammoniak, Äthylen, Ameisensäure und Benzol an Filmen von Nickel, Tantal, Wolfram und anderen und fanden für alle Systeme eine Zunahme des Widerstandes bei der Adsorption an reinen Schichten. Zwar waren für einige dieser Systeme in älteren Untersuchungen¹ auch Widerstandserniedrigungen gemeldet worden; soweit diese Ergebnisse jedoch inzwischen unter verbesserten Vakuumbedingungen überprüft wurden^{4,5}, sind sie zugunsten von Widerstandserhöhungen revidiert worden. Die Annahme einer Parallelität zwischen Widerstandsänderung und Austrittspotentialänderung wurde vollends aufgegeben, nachdem

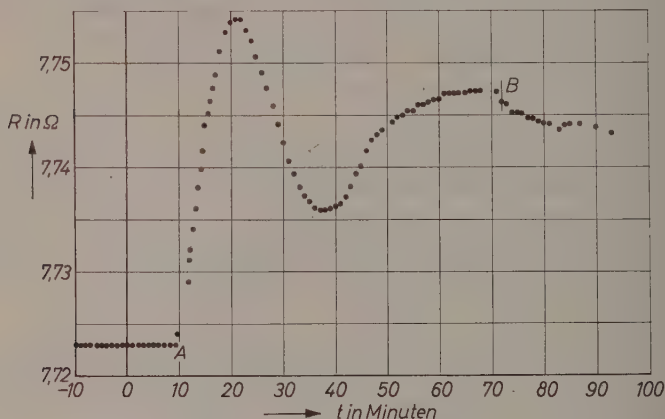


Abb. 1. Elektrischer Widerstand eines Nickelfilms bei langsamer Wasserstoffzugabe bei -78°C . A: Wasserstoff eingelassen, B: Wasserstoff abgepumpt

beide Phänomene gleichzeitig am selben Film gemessen wurden⁶ und sich sowohl für positive als auch für negative Adsorbate Widerstandserhöhungen ergaben.

Unter dem Eindruck der experimentellen Tatsachen verdichtete sich der Verdacht, daß jede Chemisorption an reinen Metallfilmen eine Erhöhung des Filmwiderstandes hervorruft. Gewisse Zweifel hinsicht-

⁴ R. SUHRMANN, G. WEDLER und G. KRÜGER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 155.

⁵ R. SUHRMANN, Y. MIZUSHIMA, A. HERMANN und G. WEDLER, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 332.

⁶ F. SUHRMANN und G. WEDLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 748.

lich einer möglichen Ausnahmestellung des Systems $Ni-H_2$ wurden durch Versuche widerlegt, bei denen Wasserstoff durch sehr langsame Knudsendiffusion zum Film gelangte⁷. Wie Abb. 1 zeigt, bewirkt der Wasserstoff auf dem jungfräulichen Film zunächst eine Erhöhung des Widerstandes. Nach nahezu vollständiger Bedeckung der äußeren Oberfläche tritt ein zweiter Adsorptionskomplex auf, durch den der Effekt des ersten Wasserstoffes wieder abgeschwächt wird, ohne jedoch den Widerstand unter den Anfangswert des reinen Films zu senken. Bei noch weiter fortgesetzter Wasserstoffzugabe steigt der Widerstand wieder, da sich nun offenbar auch die innere Oberfläche des porösen Films bedeckt, die nur durch Oberflächendiffusion und mehrfache Reflektion von der Gasphase aus erreichbar ist. Die im Jahre 1957 von uns gemessene Kurve (Abb. 1) wurde inzwischen durch verschiedene Untersucher reproduziert^{5,8}; dabei stellten ODA und ARATA⁸ in Übereinstimmung mit der genannten Interpretation fest, daß der Adsorptionskoeffizient bei Erreichen des Widerstandsminimums auf einen sehr kleinen Wert abfällt. Versuche, die Bindungszustände der beiden Wasserstoffkomplexe theoretisch zu deuten, wurden durch MIGNOLET⁹ und uns^{7,10} an anderer Stelle veröffentlicht.

Vereinzelt sind auch Meßergebnisse mitgeteilt worden¹¹, die im wesentlichen der Abb. 1 entsprechen, bei denen jedoch das Minimum tiefer liegt als der Anfangswert. Dies Verhalten ist typisch für Filme, die bereits zu Beginn der Messung teilweise mit Gas bedeckt waren, wodurch der Anfangspunkt gegenüber dem Widerstand des reinen Filmes zwangsläufig nach höheren Werten verschoben wird. Bei der Subtilität dieser Messungen bietet auch die Benutzung „spektralreiner“ Drähte⁵ des Handels keine Gewähr gegen diese Gefahr, da die Qualifikation „spektralrein“ lediglich die Abwesenheit metallischer Legierungsbestandteile gewährleistet, die sich infolge ihrer niedrigen Anregungsspannung im Bogen- bzw. Funkenspektrum neben dem Grundmetall nachweisen lassen. Diese Qualifikation sagt dagegen nichts aus über die Anwesenheit von metalloiden Verunreinigungen,

⁷ W. M. H. SACHTLER und G. J. H. DORGELO, Bull. Soc. chim. Belgique **67** (1958) 465.

⁸ Z. ODA and H. ARATA, J. physic. Chem. **62** (1958) 1471.

⁹ J. C. P. MIGNOLET, Bull. Soc. chim. Belgique **67** (1958) 358.

¹⁰ W. M. H. SACHTLER und G. J. H. DORGELO, IV. Intern. Kongreß Elektronenmikroskopie (1958), Verhandlungen Band I, 801—807, Berlin 1960.

¹¹ J. H. SINGLETON, J. physic. Chem. **60** (1956) 1606; siehe auch Zitat 5, Abb. 11.

wie Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel usw., die gerade für die Widerstandsmessungen fatal sein können.

Gegen unsere Ansicht, daß jede Chemisorption eines Nichtmetalls an der Oberfläche eines Metallfilmes dessen Widerstand erhöhen müsse, wandte sich jedoch SUHRMANN gelegentlich einer Diskussion¹². Dieser Autor wies dabei auf Beobachtungen⁶ am System Platin-Wasserstoff, wo auch unter guten Vakuumbedingungen Widerstands*erniedrigungen* festgestellt wurden. Hierbei ist jedoch zu erwähnen, daß SUHRMANN selber darauf hinweist, daß unter den Meßbedingungen, zumal bei Zimmertemperatur, neben der Chemisorption ein Eindringen von Wasserstoff ins Gitter des Platins stattgefunden habe. Hiernach ist es also denkbar, daß Absorption und Adsorption Widerstandsänderungen verschiedenen Vorzeichens bewirken; da beide Sorptionen gleichzeitig auftreten, würde in diesem Falle nur die Differenz beider Effekte durch die Messung erfaßt. Ein derartiges Verhalten war bereits früher bei der Sorption von Wasserstoff an Tantal¹³ und Titan¹⁴ wahrgenommen worden, die noch stärker als Platin zur Okklusion von Wasserstoff neigen. Auch bei diesen Metallen bewirkt Wasserstoffadsorption eine Erhöhung, Absorption bei Raumtemperatur dagegen eine starke Erniedrigung des Widerstandes. Im Gegensatz zu Platin ist jedoch bei Tantal die Aktivierungsenergie für die Absorption erheblich größer als die der Adsorption; aus diesem Grunde erfolgen dort beide Sorptionen nacheinander und gehorchen verschiedenen Zeitgesetzen. Bei -196°C unterbleibt die Absorption von Wasserstoff an Tantal vollständig. Bei Platinfilmen dagegen ist der Unterschied der Aktivierungsenergien für Ad- und Absorption offenbar geringer; demzufolge finden beide Sorptionen gleichzeitig nebeneinander statt.

Wegen der grundsätzlichen Bedeutung, die hiernach der Sorption von Wasserstoff ans Platin zukommt, haben wir dieses System experimentell eingehend untersucht. Insbesondere haben wir den Temperaturbereich unserer Messungen bis auf -210°C (fester Stickstoff) ausgedehnt, um hierdurch Ad- und Absorption voneinander zu trennen. Die Versuchstechnik entsprach der früher von uns beschrie-

¹² R. SUHRMANN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 757.

¹³ W. M. H. SÄCHTLER und G. J. H. DORGELO, J. Chim. physique **54** (1957) 27.

¹⁴ C. VAN HEERDEN und P. ZWIETERING, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. B **60** (1957) 160.

benen⁷; der Wasserstoff war durch Diffusion durch Nickel gereinigt; der Druck während des Aufdampfens der Platinfilme lag bei 10^{-11} Torr. Um zu verhindern, daß der Wasserstoff an den glühenden Drähten der Ionisationsmanometer mit Sauerstoffresten reagiert, wurden diese Manometer vor dem Zulassen des Wasserstoffes abgeschaltet.

Die folgenden Ergebnisse wurden gefunden:

1. Bei 0°C bewirkt Wasserstoffsorption eine Widerstandsabnahme um $0,7\%$.
2. Bei -196°C werden, abhängig von Filmdicke und anderen Faktoren, Widerstandserhöhungen oder -erniedrigungen festgestellt. Diese Effekte sind sehr klein.
3. Bei -210°C bewirkt Wasserstoffadsorption eine eindeutige Zunahme des Filmwiderstandes um insgesamt $2,5\%$.
4. Bei allen Tieftemperaturmessungen zeigt die Widerstands-Zeitkurve ein Minimum in qualitativer Übereinstimmung mit Abb. 1.

Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit unserer Auffassung, daß Chemisorption von Wasserstoff an Platin, ebenso wie an allen anderen Metallen, eine Widerstandserhöhung bewirkt. Im Metallgitter absorbiertes Wasserstoff bewirkt dagegen bei Platin wie bei Tantal eine Abnahme des Widerstandes.

Die allgemeine Gesetzmäßigkeit, nach der jede Chemisorption von Gasen an Metallen mit einer Widerstandserhöhung gepaart geht, ist theoretisch leicht einzusehen. Bekanntlich ist die elektrische Leitfähigkeit der Metalle eine Folge der kollektiven Erscheinungen, die das Wesen des metallischen Zustandes ausmachen. Dadurch, daß die Oberflächenatome bei einer Chemisorption elektronisch beansprucht werden und eine chemische Bindung mit dem Adsorbat eingehen, verlassen sie weitgehend den metallischen Zustand.

Die effektive Schichtdicke wird hierdurch um etwa eine Atomschicht verringert und der Filmwiderstand steigt. Mit dieser einfachen Interpretation sind alle uns bekannten Beobachtungen über den Widerstand von Metallfilmen im Einklang. Darüberhinaus stimmt diese Deutung auch mit den ganz analogen Ergebnissen über die Abnahme des Magnetismus bei der Chemisorption an ferromagnetischen Teilchen geringer Größe überein^{2,15}; stets bewirkt die Chemisorption eine

¹⁵ J. J. BROEDER, L. L. VAN REIJEN und A. R. KORSWAGEN, J. Chim. physique 54 (1957) 37.

Schrumpfung der Teilchengröße, innerhalb derer die kollektiven Erscheinungen des metallischen Zustandes wirksam sind. Schließlich bildet die hier gegebene Deutung eine logische Folgerung aus der Erfahrungstatsache, daß die Adsorptionswärmen fast aller Chemisorptionssysteme mit den Reaktionswärmen der Bildung entsprechender chemischer Verbindungen größenordnungsmäßig übereinstimmen, diese meist sogar noch übertreffen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß alle derzeit bekannten Erfahrungen darin übereinstimmen, daß bei der Chemisorption von Gasen an Metallen die Oberflächenatome zu einem gewissen Grade aufhören, dem metallischen Zustand anzugehören, und zusammen mit dem Adsorbat einen Oberflächenkomplex bilden.

Wir danken Herrn A. M. VAN DEN BROEK für die sinnreiche Entwicklung und den Bau des Glaskryostaten zur Herstellung und Aufrechterhaltung der Temperatur des festen Stickstoffes.

Amsterdam, den 7. Dezember 1959.

Variations in the Structure of Sulfonic Acid Type Cation Exchanger Resins and the Effect of these Variations on their Properties

By

O. D. BONNER and ROBERT R. PRUETT

Chemistry Department of the University of South Carolina, Columbia,
South Carolina

With 2 figures

(Received 7. 1. 1960)

The relationship between water uptake, divinylbenzene content, extent of sulfonation and resin selectivity is discussed for resins of the sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer type. Thirteen resin samples from different lots of commercial resin were investigated to determine the extent of variation of the properties of these resins which might be expected.

The variables which influence the equilibrium selectivity of ion exchange resins in aqueous solutions have been recognized for some years by many of the workers in the field of ion exchange. These variables, as listed by BREGMAN¹ for cation exchanges are structure of the exchanger, nature of the functional group, mole fraction of the exchanging ions in the resin phase, resin capacity, ionic strength of the equilibrating solution and temperature. The same variables must also be considered, of course, when anion exchange equilibria are investigated. It is the effect of variations in the resin structure, with resin capacity being included as a component of the resin structure, and the extent of this variation which may be expected in commercial resin samples with which this paper is primarily concerned. Specifically, resins of the sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer type will be considered since more data are available from

¹ J. I. BREGMAN, Ann. N. Y. Acad. Sci. 57 (1953) 125.

experiments on these resins. (Since the completion of this work, HÖGFELDT² has published a paper describing bead to bead variations in swelling and selectivity within a single batch of resin.)

A description of Dowex 50 resins, typical of the sulfonic acid type exchanger, has been given by BAUMAN and EICHORN³. BOYD⁴ gives a more complete description of the synthesis and chemical structure of these resins. The primary structural variables of the ion exchanger are the percentage of divinylbenzene (DVB) in the copolymer and the degree of completeness of the sulfonation of the copolymer matrix. The percentage of DVB in the copolymer determines the degree of crosslinkage and thus the swelling of the sulfonated resin when it is placed in pure water or in aqueous solutions. Secondary structural variables are the extent of the heterogeneity of this crosslinking and sulfonation in the resin. For example, it would be possible in a resin of 10% DVB to have crosslinking by each tenth group in a linear chain; or there might be areas of considerable higher crosslinkage and other areas of practically no crosslinkage. The theoretical exchange capacity of a fully sulfonated resin of known DVB content may be calculated if one assumes that there is one sulfonate group for each benzene ring in the copolymer. This theoretical capacity, which is usually expressed in milliequivalents per gram of dry resin in the hydrogen (acid) form, decreases with increasing DVB content because of the higher equivalent weight of the DVB. In practice it is found that resins of very low DVB content usually approach this theoretical capacity while those of higher DVB content are sometimes sulfonated to only 90% or less of the theoretical capacity. This is caused by the difficulty in diffusion of the sulfonating agent to those benzene rings near the center of a resin bead. If it is true that the outer portions of the resin beads are more completely sulfonated than that portion near the center, then the sulfonated benzene rings are not uniformly distributed and this introduces another possible type of heterogeneity in the exchanger.

Resin swelling

It is unfortunate that in many of the earlier reports on ion exchange work with synthetic resin exchangers no attempt was made to describe the resin other than by manufacturer. In recent years it has

² ERIK HÖGFELDT, *Ark. Kemi* **13** (1959) 491.

³ W. C. BAUMAN and J. EICHORN, *J. Amer. chem. Soc.* **69** (1947) 2830.

⁴ G. E. BOYD, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **II** (1951) 309.

become common practice to identify the resin as to DVB content. This is still not entirely adequate as it only indicates the amount of divinylbenzene initially in the mixture of monomers. It is possible for the actual crosslinking to vary considerably even though the same initial mixture is used. The *average* crosslinkage is reflected in the amount of swelling which occurs when the resin is immersed in water. The water uptake, in grams of water per equivalent of resin in the hydrogen (acid) form, has been reported for sulfonic acid type resins by several investigators^{5,6,7,8}. If the best curve is drawn through these data, which are presented in Fig. 1, there appears to be deviations in the nominal crosslinkage of some of the resins, of as great as 10% from the mean behavior.

Resin capacity

There are reported in the literature the results of at least two studies which relate resin capacity to the other properties of the resin. BOYD, SOLDANO and BONNER⁵ studied the effect on the selectivity and swelling of the resins when the exchange capacity was reduced by partial desulfonation. It was found that the equivalental water uptake of the hydrogen form of the resin initially increased with a decrease in exchange capacity but remained essentially constant for resins of less than 70% of their initial capacity. The selectivity of these resins increased with decreasing capacity except for exchanges which involved hydrogen ion. If hydrogen is regarded as the preferred ion, which is the case for low capacity resins, then the above generalization applies to all exchanges studied. LINDENBAUM, JUMPER and BOYD⁹ have obtained similar results on resins which have been synthesized with varying capacity.

Variation in commercial Preparations

Since the selectivity of a resin is definitely related to the structure of the resin, it is of interest to know the variations of resin capacity and resin crosslinking which may be expected in resins of the same

⁵ G. E. BOYD, B. A. SOLDANO and O. D. BONNER, *J. physic. Chem.* **58** (1954) 456.

⁶ O. D. BONNER, *J. physic. Chem.* **58** (1954) 318.

⁷ D. REICHENBERG and D. J. McCauley, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 2741.

⁸ G. E. MYERS and G. E. BOYD, *J. physic. Chem.* **60** (1956) 521.

⁹ S. LINDENBAUM, C. F. JUMPER and G. E. BOYD, *J. physic. Chem.* **63** (1959) 1924.

nominal DVB content. Thirteen resin samples from different lots of Dowex 50 and Dowex 50W type resins have been investigated as to resin capacity, water uptake and relative selectivity of the resin for ammonium and hydrogen ion at two resin loadings. Eight of these resin samples contain nominally 12% DVB and five samples contain nominally 8% DVB. The values of the exchange capacity, water uptake and selectivity coefficients for the resin samples, together with the theoretical capacity for 100% sulfonation are given in Table 1.

Table 1

	Resin Sample	Nominal % DVB	Actual* Capacity (mg./g. dry <i>H Res</i>)	Water Uptake (g. H_2O / eq. <i>H Res</i>)	Selectivity <i>R</i> for NH_4-H $X_{NH_4} = 0.4$	Coefficient, exchange $X_{NH_4} = 0.65$
1	Dowex 50	12	5.10	140	1.97	2.50
2	Dowex 50	12	5.07	143	1.97	2.56
3	Dowex 50	12	5.14	154	1.88	2.35
4	Dowex 50	12	5.10	159	1.94	2.42
5	Dowex 50W	12	4.98	153	1.94	2.42
6	Dowex 50W	12	4.97	154	1.87	2.42
7	Dowex 50W	12	4.84	159	1.78	2.24
8	Dowex 50W	12	4.91	165	1.85	2.34
9	Dowex 50	8	5.16	189	1.71	2.08
10	Dowex 50	8	5.16	190	1.74	2.13
11	Dowex 50	8	5.10	200	1.63	1.95
12	Dowex 50W	8	5.09	213	1.69	1.98
12	Dowex 50W	8	5.05	220	1.56	1.92

* The theoretical maximum capacity, assuming the monosulfonation of each benzene ring is 5.38 and 5.35 meq./g. dry *H Res* for the 8% DVB and 12% DVB resins respectively.

It is apparent from these data that the exchange capacity of the Dowex 50W type resins is 4 to 6% lower than that of the Dowex 50 type resins when both contain nominally 12% DVB. A similar difference in capacity, although not so large, exists also for the two types of 8% DVB resins. The effect of this difference in capacity upon the selectivity of the resins for various ions is not great. In a column of resin of fixed size, however, this variation in capacity would be expected to influence the amount of solution containing a fixed concentration of an exchangeable ion which could be passed through the column before a "break-through" occurred.

Variations in the water uptake amounted to a maximum of approximately 15% for both the 8% DVB and 12% DVB resins. The data in Fig.1 indicates that this corresponds to about the same

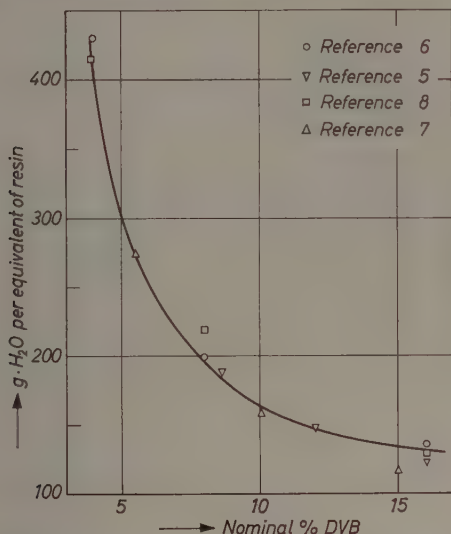


Fig. 1. Maximum water uptake of resins of different DVB content

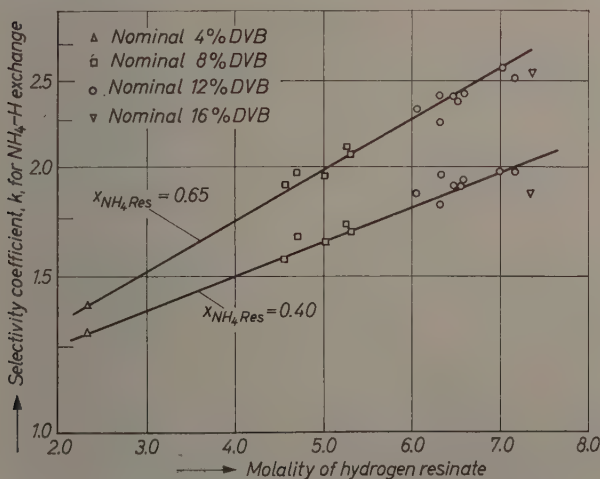


Fig. 2. Selectivity coefficients and molalities of different resin samples

uncertainty in actual DVB content. The variations in the selectivity coefficients are closely related to the variation in water uptake as is shown in Fig. 2 where the logarithm of the selectivity coefficient is plotted as a function of the molality of the resin. This plot has been extended to include also data for nominal 4% and 16% DVB resins⁶. Some of the nominal 12% DVB resins are more similar in selectivity and molality of the hydrogen resinate to the nominal 16% DVB resin than to other 12% DVB resins.

While these data indicate the variations in properties which may be expected in commercial preparations, they cannot be related exactly to the resin structure. One cannot, for example, distinguish between small variations in the average crosslinking and variations in the heterogeneity of this crosslinking in a resin sample. It is believed, however, that these data indicate the need for characterization of any resin sample as to exchange capacity and water uptake (swelling) before use.

The Temperature and Counter-ion Dependency of Cation Exchange Equilibria

By

O. D. BONNER*, G. DICKEL and H. BRÜMMER

Physical Chemistry Institute of the University of Munich, Germany, and the
Chemistry Department of the University of South Carolina, Columbia, S. C.

With 6 figures

(Received 7. 1. 1960)

Ion exchange equilibria have been determined for four systems involving the nitrate and chloride salts of calcium, magnesium and copper at temperatures of 0°, 25°, 54.3°, 75° and 98.5°C. in solutions of 0.1 ionic strength. Evidence of CuCl^+ formation is noted and the stability of this complex appears to be greater at higher temperatures. Donnan electrolyte uptake measurements confirm these observations. These systems also indicate anomalous behavior in the activity coefficients of calcium nitrate and calcium chloride at temperatures of 50°–75°C. Values of ΔF° , ΔH° and ΔS° are calculated for the exchange systems.

Introduction

During the past several years at the University of South Carolina numerous cation exchange systems have been investigated. A quantitative selectivity scale has been established for the common univalent and divalent ions and the positions of certain trivalent ions in this scale have been determined. The temperature dependency of certain of these exchange systems has also been studied^{1,2,3}. A logical extension of this investigation is the evaluation of the effect of the counter-ion on certain exchanges. These studies were confined to univalent counterions so as to eliminate the charge of ions as a variable. The anions nitrate and chloride were chosen since it is known that the smaller chloride ion has a greater tendency toward ion pairing and complex formation than the larger nitrate ion. As cations, two alkaline earths,

* Fulbright Advanced Research Scholar for Germany, 1957–1958.

¹ O. D. BONNER and LINDA LOU SMITH, J. physic. Chem. **61** (1957) 1614.

² O. D. BONNER and ROBERT R. PRUETT, *ibid.* **63** (1959) 1417.

³ O. D. BONNER and ROBERT R. PRUETT, *ibid.* **63** (1959) 1420.

calcium and magnesium, and one transition element, copper, were chosen since the transition elements have a greater tendency toward complex formation than alkaline earths.

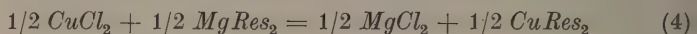
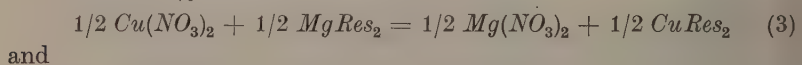
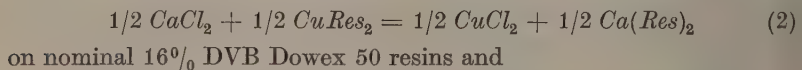
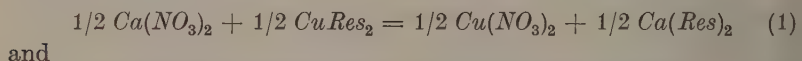
Experimental

Apparatus. Two types of apparatus were used to maintain the exchange system at a constant temperature. At 0° and at 25° the equilibria were accomplished in an ERLLENMEYER flask immersed in an ice or water bath (DEWAR flask). At the higher temperatures a double walled vessel was used. The outer portion served as a reflux condenser for a liquid boiling at the temperature desired for the ion exchange reactions. The inner portion of the vessel containing the exchange system was thus maintained at a constant temperature. The liquids used were methylacetate, b.p. 54.3°, carbon tetrachloride, b.p. 75°C. and water, b.p. 98.5°C. The exchange system was vigorously stirred for at least two hours in all instances and the resin and aqueous phases were separated at the temperature of the experiment by drawing off the aqueous phase through a glass frit.

Analysis. Solutions for all equilibrium experiments were of 0.1 ionic strength corresponding to 0.033 m for 2-1 electrolytes. Copper ion concentrations were determined by compleximetric titration in acidic media (acetic acid-sodium acetate buffer) with 0.01 m standard solutions of the disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid. Calcium and magnesium ion concentration were determined by a similar titration on the same solutions after the addition of an ammonium chloride-ammonia buffer ($pH = 10.5$). The analysis of the resin phase was accomplished by exhaustive elution with 2.0 m. KNO_3 solution and subsequent compleximetric titration of aliquots of the eluent.

Exchange Equilibria

The equilibrium data which are presented were obtained for the exchange reactions



on nominal 8% DVB Dowex 50 resins. The logarithm of the equilibrium quotient, k , is plotted as a function of the resin composition at each temperature in Figs. 1 to 4. This equilibrium quotient is calculated for each exchange system from an expression of the type

$$k = \frac{N_{BRes_2} m_{AX_2}^{1/2}}{N_{ARes_2} m_{BX_2}} \quad (5)$$

in which N represents the mole fraction of the ion in the resin phase and m represents the molality of the electrolyte in the aqueous solution.

The activity coefficients in both phases must be ignored in the calculation of this equilibrium quotient since they are not known at all temperatures. The aqueous phase activity coefficients should introduce only a small error, however, since they occur as a ratio of the activity coefficients of two electrolytes of the same valence type and since the solution is relatively dilute (0.033 total molality). The integral equilibrium constant, K , we will use in the following, is calculated for each exchange system from the expression^{4,5}

$$\log K = \int_0^1 \log k dN.$$

Although the correction for resin phase activity coefficients is included in the calculation of this constant, K , it is still slightly in error due to the neglect of the solution phase activity coefficient ratio.

After the values of K have been calculated at each temperature the thermodynamic functions ΔF° , ΔH° and ΔS° may be evaluated from the relationships

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K \quad (6)$$

$$\Delta H^\circ = -R \frac{d \ln K}{d \frac{1}{T}} \quad (7)$$

and

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta F^\circ}{T}. \quad (8)$$

The values of these functions for the exchange systems at the various temperatures are given in Tables 1 and 2, except that the values of

⁴ E. HÖGFELDT, E. EKEDAHN and L. G. SILLEN, Acta. chem. scand. 4 (1950) 828.

⁵ W. J. ARGERSINGER, A. W. DAVIDSON and O. D. BONNER, Trans. Kansas Acad. Sci. 53 (1950) 404.

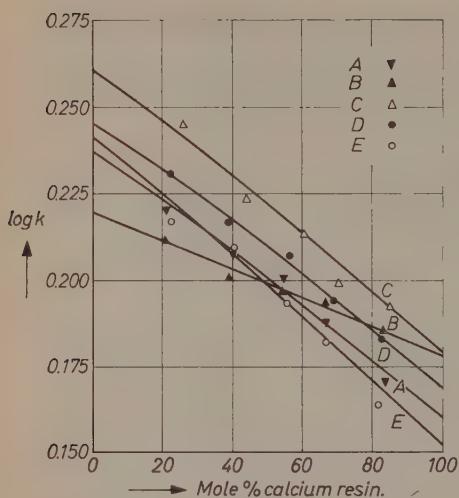


Fig. 1

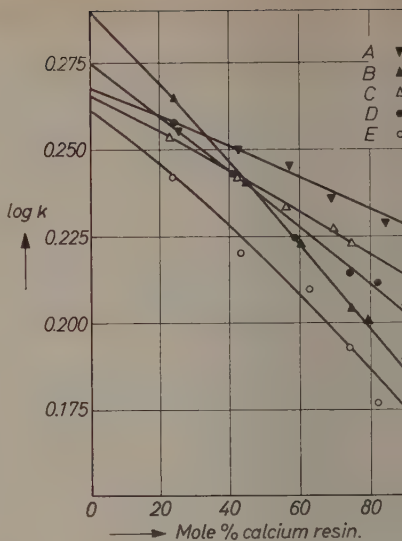


Fig. 2

Fig. 1. Calcium-cupric exchange equilibrium data on 16% DVB Dowex 50 using nitrate salts: A, 98.5°; 75°; C, 54.3°; D, 25°; E, 0°

Fig. 2. Calcium-cupric exchange equilibrium data on 16% DVB Dowex 50 using chloride salts: A, 98.5°; B, 75°; C, 54.3°; D, 25°; E, 0°

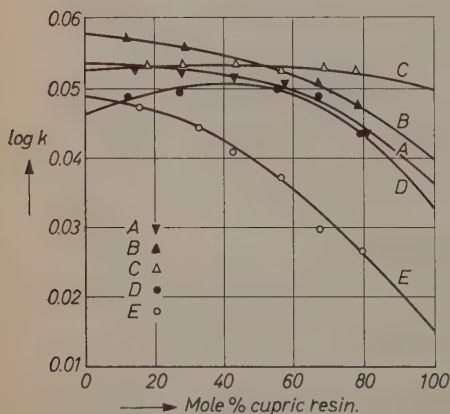


Fig. 3

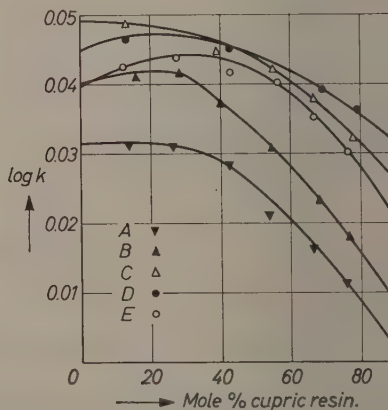


Fig. 4

Fig. 3. Cupric-magnesium exchange equilibrium data on 8% DVB Dowex 50 using nitrate salts: A, 98.5°; B, 75°; C, 54.3°; D, 25°; E, 0°

Fig. 4. Cupric-magnesium exchange equilibrium data on 8% DVB Dowex 50 using chloride salts: A, 98.5°; B, 75°; C, 54.3°; D, 25°; E, 0°

ΔH° and ΔS° were not calculated for the calcium cupric exchange systems above 25° because of the uncertainty in the slopes of the $\log K$ vs. $\frac{1}{T}$ curves (Fig. 5) at the higher temperatures. No similar difficulties were encountered in the cupric-magnesium exchange (Fig. 6).

Table 1. *Calcium-Cupric Exchange Data on 16% DVB Dowex 50*

Temp. (°C.)	K_{Ca}^{Cu}	ΔF° (cal)	ΔH° (cal)	ΔS° (e.u.)
Nitrate Salts				
0°	1.57	—243	230	1.73
25°	1.62	—285	230	1.72
54.3°	1.66	—331	*	*
75°	1.58	—317	*	*
98.5°	1.59	—342	*	*
Chloride Salts				
0°	1.65	—270	245	1.89
25°	1.71	—318	245	1.89
54.3°	1.73	—357	*	*
75°	1.71	—371	*	*
98.5°	1.76	—417	*	*

* These values were not calculated because of the uncertainty existing in the $\log K$ vs. $\frac{1}{T}$ relationship (see Fig. 5).

Table 2. *Cupric-Magnesium Exchange Data on 8% DVB Dowex 50*

Temp. (°C.)	K_{Mg}^{Cu}	ΔF° (cal)	ΔH° (cal)	ΔS° (cal)
Nitrate Salts				
0°	1.089	—46	183	0.84
25°	1.121	—68	114	0.61
54.3°	1.130	—79	0	0.24
75°	1.128	—84	—27	0.16
98.5°	1.125	—87	—50	0.10
Chloride Salts				
0°	1.090	—47	89	0.50
25°	1.103	—58	37	0.32
54.3°	1.096	—60	—116	—0.17
75°	1.070	—47	—256	—0.60
98.5°	1.050	—36	—307	—0.73

From these data it is apparent that the effect of the counter-ion becomes greater as the temperature increases. For the cupric-magnesium system $\Delta F^\circ (0^\circ, NO_3) - \Delta F^\circ (0^\circ, Cl)$ is only + 1 cal/mole while

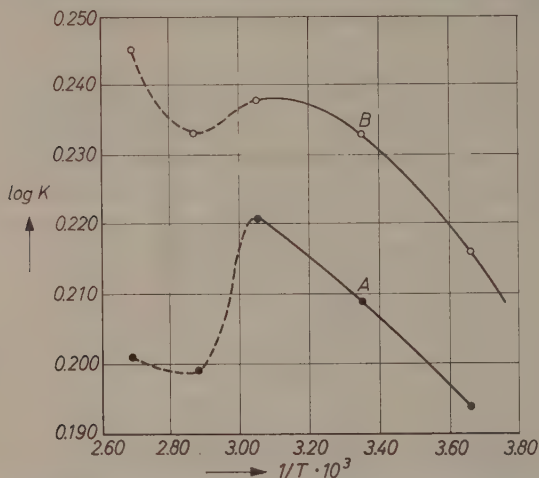


Fig. 5. Temperature dependence of equilibrium constants for the calcium cupric exchange on 16% DVB Dowex 50: A, nitrate salts; B, chloride salts

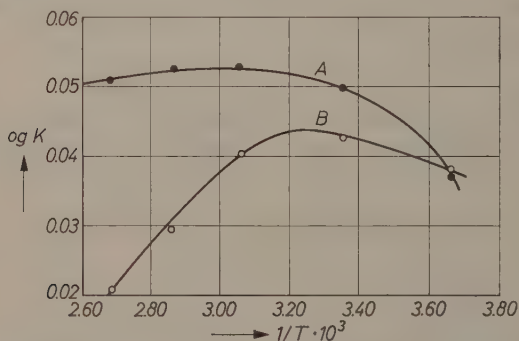


Fig. 6. Temperature dependence of equilibrium constants for the cupric-magnesium exchange on 8% DVB Dowex 50: A, nitrate salts; B, chloride salts

$\Delta F^\circ (98.5^\circ, NO_3) - \Delta F^\circ (98.5^\circ, Cl^-)$ is - 51 cal/mole. For the calcium-cupric exchange $\Delta F^\circ (0^\circ, NO_3) - \Delta F^\circ (0^\circ, Cl)$ is + 27 cal/mole while $\Delta F^\circ (98.5^\circ, NO_3) - \Delta F^\circ (98.5^\circ, Cl)$ is + 75 cal/mole. In each of these exchange systems the resin affinity for the cupric ion relative to that

of the competing calcium or magnesium ion decreases to a greater extent at the higher temperatures when chloride ion is present than when nitrate ion is present. This behavior is explainable in terms of complexing of the chloride and cupric ions. Equilibria of the type



are known and it has been observed that higher temperatures favor the halide complex formation^{6,7}. Such complexes between cupric and nitrate ions (if they exist at all) are not so stable. The resin should be expected to have a lesser affinity for the univalent cupric chloride complex ion than for the divalent cupric ion, thus favoring the competing cation to a greater extent when these complex ions are present. The change from positive to negative values of ΔS° for the cupric-magnesium exchange at approximately 50° is further evidence that the temperature influences the ionic species present.

Superimposed upon the effect of the counter-ion in the calcium-cupric system is another effect which is apparently almost independent of the counter-ion. The relative selectivity of the resin for calcium ion increases with temperature over the ranges 0° to 50° and 75° to 98° but decreases between 50° and 75° for both the chloride or nitrate systems. This behavior was not noted in the exchange data published previously³ using 8% DVB resins. The use of higher crosslinked resins apparently accentuates any anomalous behavior as well as increasing the resin selectivity for most systems.

Donnan Equilibria

Studies were made also of the uptake of DONNAN electrolyte by the ion exchange resin in order to acquire further evidence to substantiate the postulated formation of $CuCl^+$ ions at higher temperatures and in an attempt to explain the anomalous behavior in the calcium-cupric systems. In the first experiment 13.00 gram samples of air dried resin which had been converted to the calcium form were placed in each of two flasks. Samples of 100 ml. of 0.0323 m. $CaCl_2$ and 0.0323 m. $Ca(NO_3)_2$ solutions were equilibrated with the two samples of resin. Samples of solution for analysis were taken at temperatures ranging

⁶ J. W. MELLOR, „A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry“, Longmans, Green and Co., London 1923, Vol. III, p. 173.

⁷ HARDEN McCONNELL and NORMAN DAVIDSON, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 3164.

from 25° to 97°. The uptake of both CaCl_2 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ from the solutions by the resin was slightly greater at 75° than at higher or lower temperatures (Table 3). These concentration differences, although small, are believed to be real because of the high accuracy obtainable in compleximetric titrations. A minimum in the activity coefficient curves of both CaCl_2 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ is thus indicated at 75°C.

Table 3. *The Variation of Donnan Electrolyte Uptake with Temperature*

	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ *	CaCl_2 *
Initial solution concentration	0.0333	0.0333
Concentration after equilibration of 100 ml. sample with 13.00 grams. $\text{Ca}(\text{Res})_2$ at		
25°	.03296	.03299
50°	.03299	.03317
75°	.03285	.03291
97°	.03299	.03329

* All solution concentrations are expressed as molarity.

The results obtained for the DONNAN type uptake of cupric salts by the ion exchanger are more significant. For these experiments 13.44 g. samples (37.73 m. eq.) of resin which had been converted to the cupric form were used. The manner of equilibration and collection of samples was the same as that used in the experiment with calcium salts. There were significant differences in the uptake of CuCl_2 and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ by the resin as is illustrated in Table 4. For all of the resin exchange sites to be occupied by cations, twice as many of the CuCl^+ ions are needed as Cu^{++} ions to satisfy the resin capacity. If the additional disappearance of copper from the cupric chloride solution, above that of the cupric nitrite solution at the same temperature, is assumed to be that necessary to satisfy the resin exchange sites because of the presence of some CuCl^+ ions then the fractional loading of the resin with CuCl^+ ions may be calculated. With the further knowledge of the association constant for the formation of CuCl^+ ions in the aqueous solution the equilibrium quotient for the $\text{Cu}^{++}-\text{CuCl}^+$ exchange may be calculated. Recent investigators have reported values at 25° for this constant of 1.30⁷ and 0.27⁸. For 0.033 m. solutions, the percentage of the copper existing in the CuCl^+ form may be calculated

⁸ R. KRUK, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 4865.

Table 4. *The Variation of Donnan Electrolyte Uptake with Temperature*

	$Cu(NO_3)_2^*$	$CuCl_2^*$
Initial solution concentration	0.03460	0.03455
Concentration after equilibration of 100 ml. sample with 13.44 of $Cu(Res)_2$ at		
0°	.03444	.03444
25°	.03435	.03403
50°	.03414	.03374
75°	.03418	.03357
99°	.03410	.03325

* All solution concentrations are expressed as molality.

to be approximately 7.5% and 2% respectively. Using these data, equilibrium quotients for the Cu^{++} — $CuCl^+$ exchange at virtually 100% Cu^{++} loading are calculated to be

$$k = \frac{N_{CuRes}^{1/2} m_{CuCl^+}}{N_{CuClRes} m_{Cu^{++}}^{1/2}} = \frac{(0.9968)^{1/2} (0.0025)}{(0.0032) (0.0308)^{1/2}} = 4.44$$

and

$$k = \frac{(0.9968)^{1/2} (0.00065)}{(0.0032) (0.03268)^{1/2}} = 1.12$$

respectively. The cupric hydrogen equilibrium quotient at 25°C. and 100% cupric loading¹ is approximately 1.6. The latter quotient for the Cu^{++} — $CuCl^+$ exchange using the association constant of 0.27 for the $CuCl^+$ complex formation seems therefore to be quite reasonable since the resin affinity for the $CuCl^+$ ion should be of the same order of magnitude as for the hydrogen ion. The value of 4.44 would indicate that the resin affinity is much smaller for the $CuCl^+$ ion than for the lithium ion which is the least preferred of all known ions. Although the tendency of copper to form $CuCl^+$ ions at higher temperatures may not be quantitatively calculated from these data, it appears qualitatively to increase significantly at 97°.

The portion of this work performed at the University of South Carolina was supported by a contract with the United States Atomic Energy Commission.

Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Alkalihalogeniden, I

Von

W. BIERMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Mit 12 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 26. 1. 60)

Ziel der Arbeit war es, die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Ionenkristallen mit SCHOTTKY-Fehlordnung zu bestimmen. Es wurde die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Alkalihalogenide *NaCl*, *KCl* und *KJ* mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen an Einkristallen und Preßkörpern gemessen und versucht, die Einstellungsgeschwindigkeit der Druckkoeffizienten zu bestimmen.

Es wird der Aufbau der Apparatur beschrieben, mit der die elektrische Leitfähigkeit bis 700°C und bei Drucken bis 500 Atm gemessen werden konnte. Anschließend wird über die Ergebnisse berichtet, die bei den Versuchen zur Bestimmung der Einstellungsgeschwindigkeit gewonnen wurden. Zum Schluß folgen die Messungen der Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von *NaCl*. Über die Meßergebnisse an *KCl* und *KJ* soll erst in einem zweiten Teil berichtet werden.

Durch Einführung einer von der Gitterkonstanten und damit von der Temperatur abhängigen Aktivierungsenergie konnte JOST¹ die Diskrepanz zwischen dem aus einfachen Modellvorstellungen abgeleiteten Vorfaktor in der Leitfähigkeitsformel und dem durch Experimente gefundenen beseitigen. Zugleich ließ sich dadurch ein Druckeinfluß auf die elektrische Leitfähigkeit voraussagen, da der Gitterabstand außer durch Temperatur auch durch Druckänderungen beeinflusst werden kann. Eine Druckerhöhung hat den gleichen Einfluß auf die Leitfähigkeit wie eine entsprechende Temperaturerniedrigung. Messungen^{2,3} zeigten, daß durch Druck sowohl eine Änderung der Beweglichkeit als auch der Zahl der Fehlstellen bewirkt wird. Die

¹ W. JOST, Z. physik. Chem., Abt. A **169** (1934) 129.

² W. JOST und S. MENNENÖH, Z. physik. Chem. **196** (1950) 188.

³ S. KURNICK, J. chem. Physics **20** (1952) 218.

bisher untersuchten Substanzen^{2,3,4,5,6} besaßen alle FRENKEL-Fehlordnung, bei der bei Änderung des Fehlordnungsgrades keine wesentliche Volumenänderung auftritt. Bei SCHOTTKY-Fehlordnung dagegen ändert sich auch mit der Zahl der Fehlstellen das Volumen, da bei der Schaffung einer Leerstelle ein Gitterbaustein zu einer Grenzfläche diffundieren und dort neu angebaut werden muß. Folglich ist bei SCHOTTKY-Fehlordnung ein größerer Druckeffekt als bei FRENKEL-Fehlordnung zu erwarten, da zu dem Druckeinfluß auf das Gitter noch dieser Volumeneffekt hinzukommt. Eine Druckerhöhung verringert die Zahl der thermischen Leerstellen und entspricht damit ebenfalls einer Temperaturerniedrigung.

Die elektrische Leitfähigkeit von Kristallen mit SCHOTTKY-Fehlordnung ist gegeben durch:

$$\sigma = e(n^+ u^+ + n^- u^-). \quad (1)$$

n^+ = Zahl der Kationenleerstellen pro cm^3 ,

n^- = Zahl der Anionenleerstellen pro cm^3 ,

e = Elementarladung,

u = Beweglichkeit.

Aus Überführungsmessungen ist bekannt, daß bei den reinen Alkalihalogeniden NaCl , KCl und KJ der Stromtransport überwiegend von den Kationen übernommen wird. Da im Bereich der Eigenleitung die Überführungszahlen nicht sehr stark von der Temperatur abhängen und die Eigenleitung sich durch einen eingliedrigen Ausdruck $\sigma = \sigma_0 \exp(-Q/RT)$ darstellen läßt, sei im folgenden stets angenommen, daß die Überführungszahlen konstant sind. Die Eigenleitung läßt sich dann zweckmäßig darstellen durch

$$\sigma = \frac{1}{t^+} e n_{th}^0 u^+, \quad (2)$$

wobei nur noch die Zahl der thermisch gebildeten Kationenleerstellen im reinen Kristall n_{th}^0 und die Beweglichkeit u^+ von der Temperatur und vom Druck abhängen, während die Kationenüberführungszahl t^+ konstant sein soll. Durch Differenzieren von Gl. (2) nach dem Druck p erhält man für den Druckkoeffizienten der Eigenleitung:

$$\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial p} = \frac{1}{n_{th}^0} \frac{\partial n_{th}^0}{\partial p} + \frac{1}{u^+} \frac{\partial u^+}{\partial p}. \quad (3)$$

⁴ W. JOST und G. NEHLEP, Z. physik. Chem., Abt. B **34** (1936) 348.

⁵ H. K. LIESER, Z. physik. Chem. Neue Folge **9** (1956) 302.

⁶ W. BIERMANN und H. J. OEL, Z. physik. Chem. Neue Folge **17** (1958) 163.

Die Störleitung der Alkalihalogenide ist gegeben durch:

$$\sigma = e N y u^+ \quad (t^+ \approx 1). \quad (4)$$

N = Zahl der normalen Kationengitterplätze pro cm^3 ,
 y = Molenbruch der zweiwertigen Kationen.

Die Zahl der Leerstellen $N y$, hervorgerufen durch stets vorhandene Spuren von Verunreinigungen oder durch definierte Zusätze von zweiwertigen Kationen, ist von der Temperatur und vom Druck unabhängig. Eine Assoziation zwischen Leerstellen und zweiwertigen Kationen sei vernachlässigt. Dann erhält man für den Druckkoeffizienten der Störleitung:

$$\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial p} = \frac{1}{u^+} \frac{\partial u^+}{\partial p}. \quad (5)$$

Aus dem Druckkoeffizienten der Eigenleitung und der Störleitung läßt sich folglich sowohl die Änderung der Zahl der thermischen Leerstellen als auch die Änderung der Beweglichkeit mit dem Druck bestimmen.

Im Übergangsgebiet zwischen Eigenleitung und Störleitung sind thermisch gebildete Leerstellen n_{th} und die durch zweiwertige Kationen gebildeten Leerstellen in gleicher Größenordnung vorhanden; man erhält durch Differenzieren von

$$\sigma = (n_{th} + N y) e u^+ \quad (6)$$

für die Druckabhängigkeit:

$$\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial p} = \frac{1}{1 + (N y)/n_{th}} \frac{1}{n_{th}} \frac{\partial n_{th}}{\partial p} + \frac{1}{u^+} \frac{\partial u^+}{\partial p}. \quad (7)$$

Für die Zahl der Leerstellen gilt nach der SCHOTTKY-WAGNERSchen Theorie:

$$n_{th} (n_{th} + N y) = (n_{th}^0)^2 \sim \exp \left(-\frac{E}{2RT} \right). \quad (8)$$

Da n_{th} bei konstantem y monoton und stetig mit der Temperatur zunimmt, steigt der Druckkoeffizient* im Übergangsgebiet mit zunehmender Temperatur monoton und stetig von dem Wert $\frac{1}{u^+} \frac{\partial u^+}{\partial p}$ auf den Wert $\left(\frac{1}{n_{th}^0} \frac{\partial n_{th}^0}{\partial p} + \frac{1}{u^+} \frac{\partial u^+}{\partial p} \right)$.

* Wenn im folgenden von einer Zu- oder Abnahme des Druckkoeffizienten gesprochen wird, so ist stets der Absolutwert $\left| \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial p} \right|$ gemeint.

Die durch Gl. (7) wiedergegebene Kurve besitzt einen Wendepunkt bei $n_{th} = y$, also dort, wo auch der „Knick“* in der Leitfähigkeitskurve auftritt.

Aufbau der Apparatur

Die Druckbombe. Für die bisherigen Messungen der Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei Temperaturen unterhalb 450 °C wurden Druckbomben benutzt, bei denen sich der Verschluß der Bombe im Ofen befand. Da die Bomben bei jedem Probenwechsel auf- und zugeschraubt werden mußten, bereitete ihre Dichtung nach längerem Gebrauch in vielen Fällen Schwierigkeiten. Es wurde daher eine Druckbombe konstruiert, bei der sich der Verschluß nicht im Ofen befand und daher ohne große Mühe abgedichtet werden konnte. Ferner wurde dadurch eine einfache Anbringung der Elektroden an die Probe erreicht, so daß auch der Absolutwert der Leitfähigkeit bestimmt werden konnte.

Ein Rundstab aus „Remanit 1880 ST“, 650 mm lang mit einem Durchmesser von 55 mm, wurde einseitig aufgebohrt. Der Durchmesser der Bohrung betrug 20 mm. Auf der geschlossenen Seite wurde die Heizwicklung aufgebracht, während die offene Seite, die nach unten aus dem Ofen herausragte, mit Kühlrippen und einem Kühlmantel für Wasserkühlung versehen wurde, so daß der Verschluß mit zwei isolierten elektrischen Durchführungen auf Raumtemperatur gehalten werden konnte. Die Abb. 1 zeigt einen Schnitt durch die Druckbombe. Die isolierten Durchführungen bestanden aus konischen Kupferstäben, die mit Plexiglas überzogen in konischen Durchbohrungen saßen. Zur Druckübertragung wurde reiner Stickstoff benutzt, der den handelsüblichen Vorratsflaschen entnommen wurde.

Der Einsatz der Druckbombe bestand aus einem dünnwandigen Nickelrohr, das oben geschlossen und unten mit dem Verschluß fest verbunden war. Der Einsatz konnte nach unten aus der Druckbombe herausgezogen werden. Durch Fenster in der Rohrwandung wurde die Probe zwischen zwei mit Silberblechen überzogenen Zylindern eingesetzt. Einen Schnitt durch den oberen Teil des Bombeneinsatzes zeigt Abb. 2. Im unteren Teil des Einsatzes, der auf Zimmertemperatur

* Da die Steigung der Leitfähigkeitskurve sich in einem größeren Übergangsintervall stetig ändert, ist im folgenden, wenn von einem Knick in der Leitfähigkeitskurve gesprochen wird, stets der Schnittpunkt der verlängerten Geraden des Eigenleitungs- und des Störleitungsastes gemeint.

blieb, befand sich eine Feder, die über einen langen, isolierten Stab die beiden Zylinderelektroden gegen die Probe preßte. Der Anpreßdruck betrug etwa 4 kg/cm^2 . Der obere Zylinder war geerdet, während

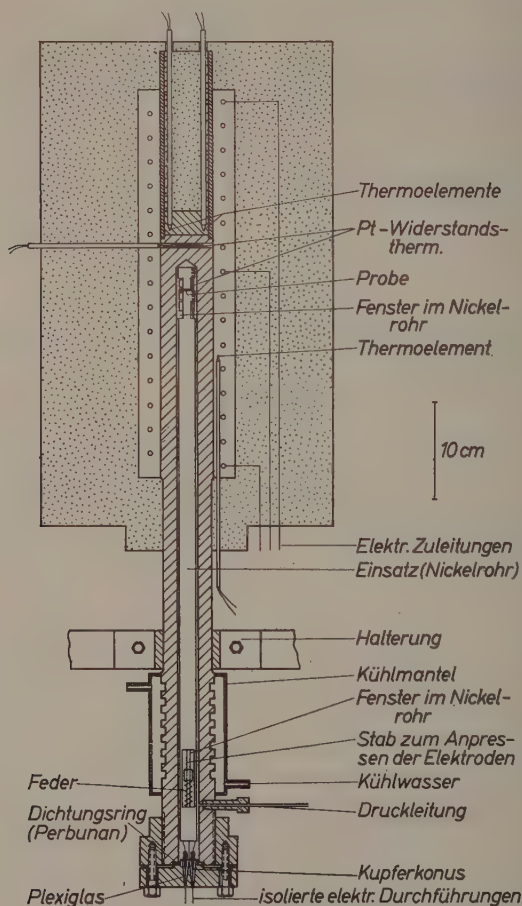


Abb. 1. Schnitt durch die Druckbombe

der untere mit einer der isolierten Durchführungen am Verschluß verbunden war. Der Widerstand der Isolation der Zuleitung und seine Änderung unter Druck wurde mehrfach nachgeprüft; er war im allgemeinen um einen Faktor 10^3 größer als die Probenwiderstände.

Temperaturmessung und Regelung. Der Ofen besaß zwei getrennte Heizwickelungen, so daß ein störender Temperaturgradient am Ort der Probe vermieden werden konnte. Die genaue Temperaturmessung erfolgte an zwei Stellen: Ein Platin-Widerstandsthermometer befand sich in der Bombenwandung oberhalb der Probe, während sich ein zweites in der Bombe neben der Probe befand. Die Wickelung des

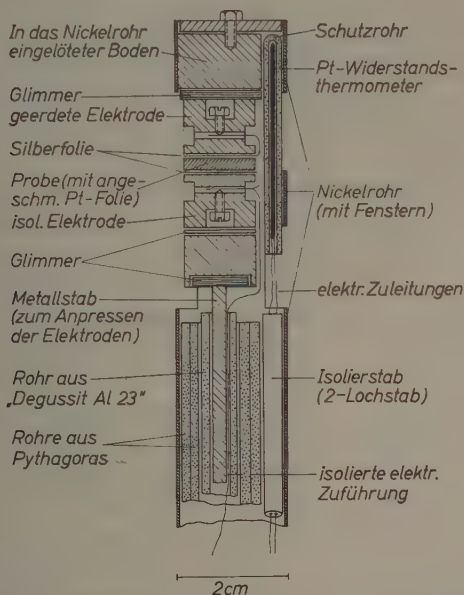


Abb. 2. Schnitt durch den oberen Teil des Einsatzes der Druckbombe

zweiten Thermometers von $50 \, \Omega$ bei 0°C war in Keramikmasse eingebettet und hatte eine Länge von 25 mm. Die Wickelung befand sich unmittelbar neben den beiden Metallzylindern mit der dazwischen eingeklemmten Probe. Da das Thermometer in der Druckbombe auch den Druckänderungen ausgesetzt war, mußte der Einfluß der Widerstandsänderung von Platin⁷ unter Druck bei der Messung berücksichtigt werden. Die Angaben der beiden Platin-Widerstandsthermometer stimmten im thermischen Gleichgewicht bei Berücksichtigung der Druckkorrektur für das innere Thermometer stets überein. Damit war eine gute Kontrolle der Temperatur erreicht.

⁷ P. W. BRIDGMAN, *The Physics of High Pressure*; London (1952).

Die Temperatur konnte, sobald mit der Druckbehandlung begonnen wurde, nicht mehr konstant gehalten werden, da auch bei langsamer Zuführung des komprimierten Gases eine adiabatische Erwärmung oder bei Expansion eine entsprechende Abkühlung nicht zu vermeiden war. Die Regelung der Temperatur wurde dann von

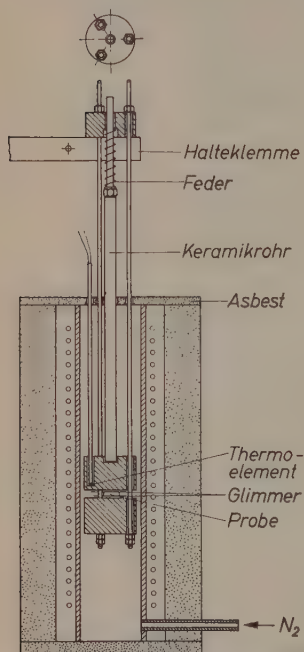


Abb. 3. Vorrichtung zum „Anschmelzen“ der Pt-Elektroden

Hand so vorgenommen, daß die Temperatur langsam um den Sollwert pendelte. Die Änderung der Temperatur betrug im allgemeinen maximal $3 \cdot 10^{-2}$ Grad pro Minute; die Abweichungen von der Meßtemperatur waren an den Umkehrpunkten in der Regel nicht größer als $5 \cdot 10^{-2}$ Grad. Die bei steigender und fallender Temperatur im Augenblick, da das innere Widerstandsthermometer die Meßtemperatur anzeigte, gemessenen Probenwiderstände zeigten keinen merkbaren Unterschied infolge Temperaturhysterese. Gegenüber dem äußeren Thermometer trat dagegen eine deutliche Verzögerung der Temperaturschwankungen des inneren Thermometers und damit der Probe auf.

Bei den Versuchen zur Beobachtung der Einstellgeschwindigkeit der Druckkoeffizienten wurde dagegen die Temperaturregelung so vorgenommen, daß die Temperatur schneller um den Sollwert pendelte. In diesem Fall unterschieden sich die bei steigender und fallender Temperatur gemessenen Werte etwas voneinander. Die Druckkoeffizienten wurden in fast allen Fällen durch mehrmalige Kompression und Expansion ermittelt, so daß die angegebenen Werte stets Mittelwerte darstellen.

Widerstandsmessung der Proben. Die Probenwiderstände wurden in einer symmetrischen Brückenschaltung gemessen, deren Kernstück ein Differentialübertrager war. Als Stromquelle diente ein Pegelsender von 0,05 bis 20 kHz, dessen Spannung zwischen 50 und 500 mV variiert und so niedrig wie möglich gehalten wurde. Zum Nullabgleich

wurde ein Oszillograph benutzt, um einen vollständigen, insbesondere auch kapazitiven Abgleich zu erreichen. Als Meßnormal standen ein fünfdekadiger Widerstand mit kontinuierlicher $0,1 \Omega$ -Dekade und ein geeichter Stöpselrheostat von maximal $110 \text{ k}\Omega$ zur Verfügung. In dieser Brückenschaltung konnten die Widerstände auf 5 Stellen gemessen werden.

Die Meßproben. Untersucht wurden Einkristalle und Preßkörper aus NaCl , KCl und KJ . Die Einkristalle wurden von der Fa. Karl Korth, Kiel, geliefert. Es waren abzentrierte, feingeschliffene Scheiben mit einem Durchmesser von 13 mm und verschiedenen Dicken zwischen $0,7$ und 6 mm . Die Substanzen für die Preßkörper wurden von den Firmen Merck und Riedel-de-Haen bezogen. Das als Zusatz benutzte CaCl_2 , SrCl_2 und BaJ_2 wurde vor der Verwendung vorsichtig in einem elektrischen Ofen entwässert. Zur Herstellung der Preßkörper mit zweiwertigen Zusätzen wurden die entsprechenden Substanzmengen abgewogen, in einer Reibschale vermischt, in einem Tiegel geschmolzen und anschließend wieder in der Reibschale gemörsernt. Die Herstellung der Preßkörper erfolgte in einer Form, die evakuiert werden konnte, unter einer hydraulischen Presse mit einem Druck von 10000 kg/cm^2 . An die beiden Stirnflächen der Einkristalle und der Preßkörper wurden $0,01 \text{ mm}$ dicke Platinfolien „angeschmolzen“, eine Methode^{8,9}, die sich gut bewährt hat. Die benutzte Apparatur zeigt Abb.3. Durch die Feder wurden die Folien mit etwa 4 kg/cm^2 an die Probe angepreßt. Mit einer Aufheizgeschwindigkeit von etwa 2°C pro Minute wurde die Probe auf eine Temperatur gebracht, die etwa 10 bis 20°C unterhalb der Schmelztemperatur des betreffenden Salzes lag. Nach 15 Minuten wurde die Probe mit der gleichen Geschwindigkeit wieder abgekühlt. Die Widerstandskapazität wurde durch Ausmessen der Probe mit Hilfe einer Mikrometerschraube bestimmt.

Die Meßergebnisse

In den Abb.4 und 5 ist das Widerstandsverhältnis R/R_0 gegen den Druck p bei konstanter Temperatur aufgetragen. Man findet leicht nach oben gebogene, reproduzierbare Kurven. Um dieses zu verdeutlichen, ist bei zwei Kurven die Tangente bei $p = 1 \text{ Atm}$ als ge-

⁸ T. E. PHIPPS, W. D. LANSING and T. G. COOKE, J. Amer. chem. Soc. 48 (1926) 112.

⁹ W. LEHFELD, Z. Physik 85 (1933) 717.

strichelte Gerade eingezeichnet worden. Die Steigung $\frac{\partial (R/R_0)}{\partial p}$ findet man proportional zu R/R_0 . Für die Druckkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit $\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial p}$ erhält man daher in dem gemessenen Druckintervall von 1 bis 500 Atm konstante, vom Druck unabhängige

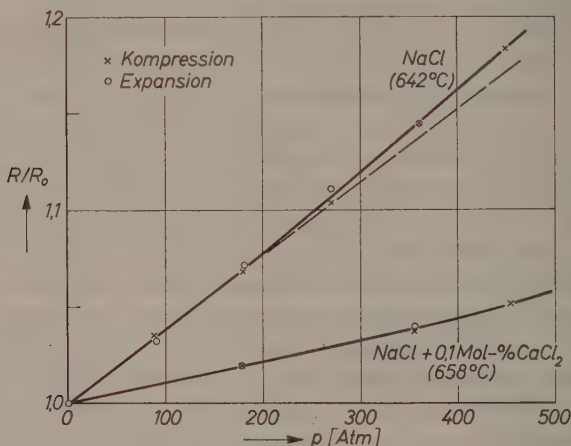


Abb. 4. Druckabhängigkeit des Widerstandes zweier NaCl-Proben

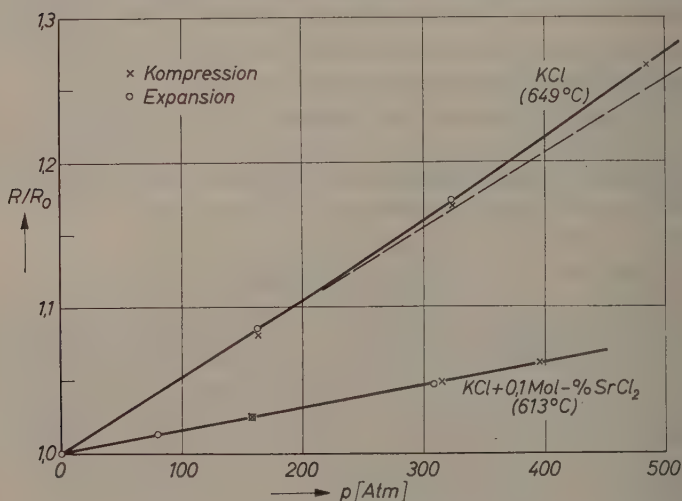


Abb. 5. Druckabhängigkeit des Widerstandes zweier KCl-Proben

Werte. Dieses Ergebnis findet man bei allen gemessenen Druckkoeffizienten von $NaCl$, KCl und KJ mit und ohne Zusätze von zweiwertigen Kationen. Die in den Abb. 4 und 5 gezeigten Messungen sind nur als Beispiele ausgewählt worden.

Bei neu eingebauten Proben wurde bei der ersten Kompression in vielen Fällen ein von den späteren Werten abweichender Druckkoeffizient gefunden. Es wurde daher bei allen Proben die erste Druckbehandlung nicht berücksichtigt. Die gemessenen Werte weichen im allgemeinen nur maximal 5% von den angegebenen Mittelwerten ab. Eine Ausnahme bilden nur einige Proben von KJ mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen; bei ihnen wurden größere Abweichungen gefunden. Ein Unterschied zwischen Werten, die durch Kompression und solchen, die durch Expansion erhalten wurden, war nicht festzustellen.

Die Einstellungsgeschwindigkeit der Druckkoeffizienten

Während im allgemeinen Druckänderungen von 150 Atm in etwa 5 bis 10 Minuten vorgenommen wurden, erfolgte bei den Versuchen zur Beobachtung der Einstellungsgeschwindigkeit der Druckkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit die Druckänderung in etwa 2 Minuten. Durch diese schnellen Änderungen traten infolge adiabatischer Erwärmung bzw. Abkühlung starke Temperaturänderungen auf. Die Temperaturregelung wurde frühzeitig so betätigt, daß die Temperatur wieder um die Meßtemperatur pendelte, und zwar so, daß sie sowohl möglichst schnell nach Abschluß der Druckänderung als auch in kurzen Zeitabständen durch den Sollwert ging. Abweichend von den übrigen Messungen wurde also bei der Beobachtung der Einstellungsgeschwindigkeit versucht, in einem kurzen Zeitintervall nach der Druckänderung möglichst schnell einige Meßpunkte zu erhalten. Etwa eine Minute nach Abschluß der Druckänderung zeigte das innere Thermometer zum erstenmal wieder den Sollwert an. Da jedoch die Abweichungen von der Meßtemperatur während der Druckänderungen sehr groß waren, ist anzunehmen, daß sich innerhalb einer Minute in der Bombe noch kein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat.

Untersucht wurden Einkristalle und Preßkörper aus reinem $NaCl$ und KCl sowie Preßkörper der genannten Salze mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen. Bei allen Proben, sowohl bei Einkristallen als auch bei Preßkörpern aus p.a. Substanzen und bei Proben mit Zusätzen, wurde etwa das gleiche Ergebnis gefunden. Ferner konnte kein

Einfluß der Temperatur auf die Einstellungsgeschwindigkeit beobachtet werden. Als Beispiele mögen die in Abb. 6, 7 und 8 gezeigten Kurven dienen. Die eingetragenen Sekunden geben die Zeit an, in der sich der Widerstand bis auf 10% seines Endwertes eingestellt hat. Als Zeitnullpunkt wurde der Mittelwert zwischen Beginn und Ende der Druckänderung gewählt. Die gefundenen Zeiten schwanken stets zwischen 100 und 200 Sekunden; nach weiteren zwei Minuten ist in fast allen Fällen der Endwert erreicht.

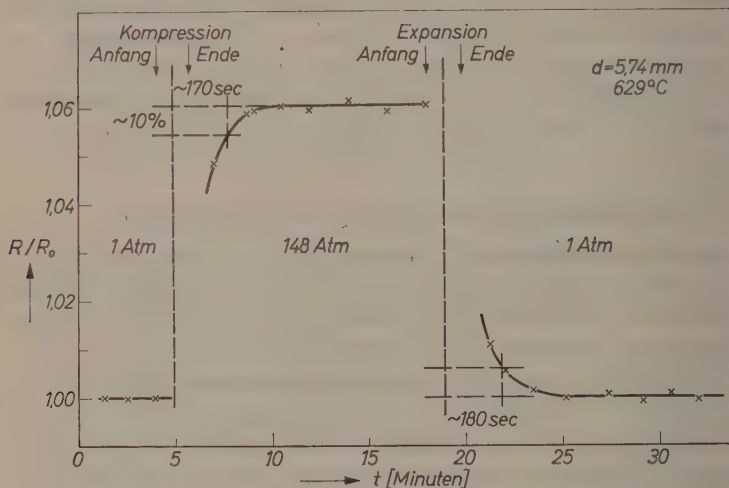


Abb. 6. Gleichgewichtseinstellung bei einem NaCl-Einkristall (Probendicke 5,74 mm)

Da unabhängig von der Probenart stets etwa der gleiche Verlauf gefunden wurde, ist anzunehmen, daß er nicht die Einstellungsgeschwindigkeit des durch Druck verschobenen Fehlstellengleichgewichtes wiedergibt, sondern nur die Gleichgewichtseinstellung der Temperatur in der Bombe, insbesondere zwischen Probe und innerem Thermometer. Denn man sollte erwarten, daß sich die Gleichgewichtseinstellung bei den Einkristallen mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Dicke von $\sim 5,7$ mm von der der Preßkörper und vor allem von der der Proben mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen unterscheidet.

Bei Kristallen mit SCHOTTKY-Fehlordnung ist die Gleichgewichtseinstellung der thermischen Fehlstellen nur durch Diffusion von Leerstellen nach Grenzflächen und Versetzungen oder in umgekehrter

Richtung möglich, ein Vorgang, der unter Umständen einige Zeit erfordert, während man annehmen kann, daß sich die Beweglichkeit bei Temperatur- oder Druckänderung momentan auf ihren neuen

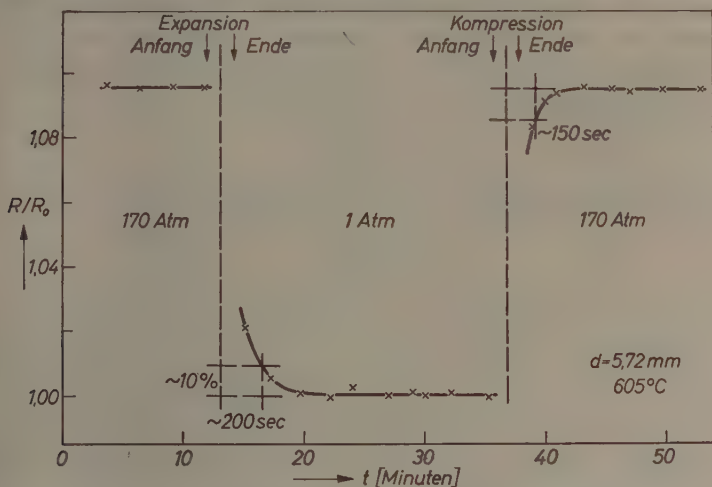


Abb. 7. Gleichgewichtseinstellung bei einem KCl -Einkristall (Probendicke 5,72 mm)

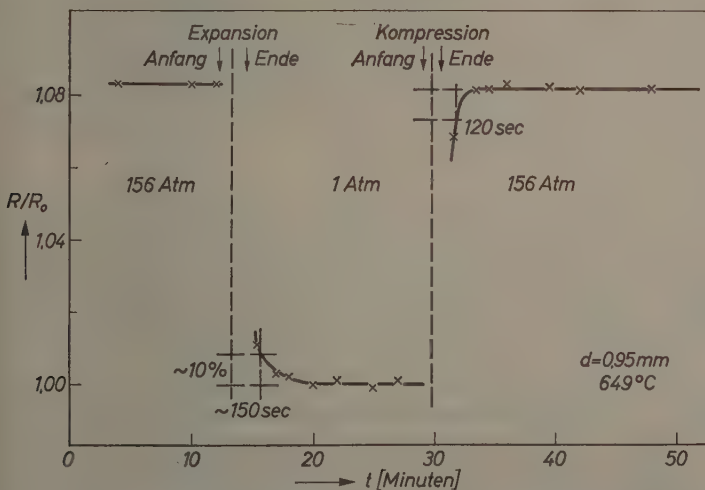


Abb. 8. Gleichgewichtseinstellung bei einem KCl -Einkristall (Probendicke 0,95 mm)

Wert einstellt. Für einen idealisierten Einkristall, der völlig frei von Versetzungen sein soll, läßt sich die Einstellungsgeschwindigkeit des Fehlstellengleichgewichtes aus der Beweglichkeit der Leerstellen abschätzen¹⁰. Für so idealisierte Einkristalle von 5,7 mm Dicke erhält man, wenn man sie als unendlich ausgedehnte Scheiben annimmt, folgende Zeiten, in der sich die Leitfähigkeit im Bereich der Eigenleitung bis auf 10% des Endwertes einstellen sollte:

<i>NaCl</i>	45 Minuten	(600 °C)
<i>KCl</i>	140 Minuten	(600 °C).

Für idealisierte Einkristallplatten von 1 mm Dicke erhält man:

<i>NaCl</i>	80 Sekunden	(600 °C)
<i>KCl</i>	240 Sekunden	(600 °C).

Aus den Messungen dagegen ist zu entnehmen, daß auch bei den 5,7 mm dicken Einkristallen bereits innerhalb von etwa zwei Minuten der Endwert bis auf 10% erreicht ist, so daß man mit einer großen Versetzungsdichte rechnen muß. Bei den Proben mit Zusätzen ist die Zahl der Fehlstellen konstant, es ändert sich nur die Beweglichkeit. Man sollte daher annehmen, daß sich bei ihnen nach Abschluß der Druckänderung der neue Widerstand sofort einstellt.

Abschließend kann wohl gesagt werden, daß die gemessene Einstellungsgeschwindigkeit wahrscheinlich der Gleichgewichtseinstellung der Temperatur zwischen Probe und innerem Thermometer zuzuordnen ist, während die Einstellung des durch Druckänderungen verschobenen thermischen Fehlstellengleichgewichtes schneller erfolgt. Für die untersuchten Proben läßt sich daher nur eine maximale Einstellzeit von etwa zwei Minuten angeben.

Die elektrische Leitfähigkeit von *NaCl*

NaCl ohne Zusätze: Es wurden Preßkörper aus *NaCl* p.a. Merck und Einkristalle untersucht. Die Leitfähigkeit der Proben ist in Abb. 9 dargestellt. Oberhalb 570 °C liegen alle Meßpunkte hinreichend genau auf einer Geraden, die den Eigenleitungsast für *NaCl* darstellt. Ein Unterschied zwischen Preßkörpern und Einkristallen ist nicht festzustellen. Bei tieferen Temperaturen unterscheiden sich die einzelnen Proben infolge ihres unterschiedlichen Reinheitsgrades. Bei einem Preßkörper erfolgt ein Umbiegen der Leitfähigkeitskurve in den Störleitungsast erst bei etwa 515 °C (Kurve A). Es ist die sauberste *NaCl*-

¹⁰ W. Jost, Diffusion; Darmstadt (1957) 58.

Probe. Den größten Gehalt an Verunreinigungen besitzen zwei dünne Einkristallscheiben; ihre Leitfähigkeit biegt bei etwa 575°C in den Störleistungsast um. Da sich ihre Werte nicht stark unterscheiden, wurde nur eine mit C bezeichnete Kurve durch die Meßpunkte gelegt.

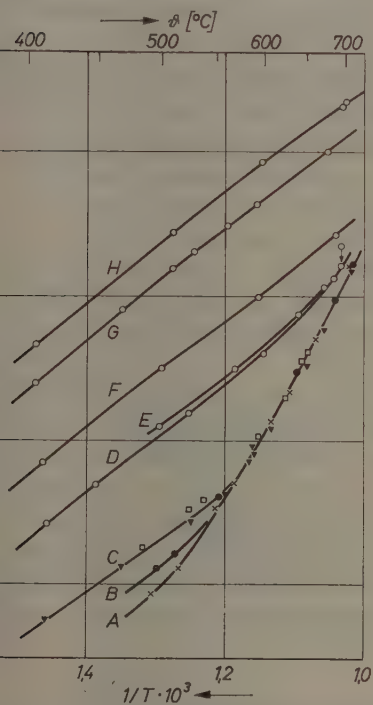


Abb. 9

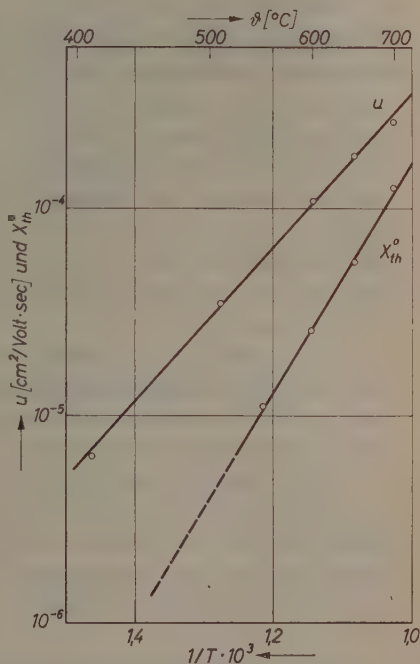


Abb. 10

Abb. 9. Elektrische Leitfähigkeit von NaCl . Kurve A und B : 2 Preßkörper aus NaCl p.a. Merck; Kurve C : 2 Einkristallproben; Kurve D und E : $\text{NaCl} + \sim 0,004 \text{ Mol.}\% \text{ CdCl}_2$; Kurve F : $\text{NaCl} + 0,01 \text{ Mol.}\% \text{ CaCl}_2$; Kurve G : $\text{NaCl} + 0,1 \text{ Mol.}\% \text{ CaCl}_2$; Kurve H : $\text{NaCl} + 0,2 \text{ Mol.}\% \text{ CaCl}_2$

Abb. 10. Beweglichkeit und Leerstellenkonzentration im NaCl

Die Meßpunkte der übrigen Proben liegen zwischen den Kurven A und C ; zur besseren Übersicht ist nur noch die Kurve B eingezeichnet worden. Die Ausgangssubstanz für die Preßkörper wurde der gleichen Chemikalienflasche entnommen; der Gehalt an Verunreinigungen ist jedoch bei den Proben verschieden. Da die Leitfähigkeit sehr empfindlich gegen Spuren von Verunreinigungen ist, wird der Unterschied

verständlich, wenn man bedenkt, daß das Salz erst noch zu Tabletten gepreßt werden mußte.

Die gemessenen Werte im Bereich der Eigenleitung lassen sich darstellen durch:

$$\sigma = 5 \cdot 10^5 \exp (-42600/RT).$$

NaCl mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen: Die ersten Messungen wurden an *NaCl*-Proben mit Zusätzen von *CdCl₂* ausgeführt¹¹. Die Leitfähigkeit dieser Proben nahm jedoch während der ersten Stunden bei konstanter Temperatur stark ab, ein Effekt, der schon früher beobachtet wurde¹². Für die weiteren Untersuchungen wurde daher *CaCl₂* benutzt. Das *Ca⁺⁺*-Ion besitzt einen Radius von 1,06 Å (nach GOLDSCHMIDT), der nicht zu stark von dem des *Na⁺* (0,98 Å) abweicht. Die Leitfähigkeit der Proben mit Zusätzen von *CaCl₂* war zeitlich konstant und stets reproduzierbar. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abb. 9 dargestellt.

Aus der gemessenen Leitfähigkeit der Proben mit und ohne Zusätze von zweiwertigen Kationen läßt sich nach Gl. (4) und (2) die Beweglichkeit und die Leerstellenkonzentration berechnen. Das Ergebnis zeigt Abb. 10; eingetragen ist der Molenbruch der thermischen Leerstellen $x_{th}^0 = n_{th}^0/N$ und die Beweglichkeit u . Für die Berechnung wurden die von TUBANDT, REINHOLD und LIEBOLD¹³ gemessenen Überföhrungszahlen benutzt. Die berechneten Werte lassen sich hinreichend gut durch die Exponentialfunktionen $u^+ = 1,9 \exp (-17000/RT)$ und $n_{th}^0 = 1,2 \cdot 10^{24} \exp (-25300/RT)$ darstellen.

Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von *NaCl*

NaCl ohne Zusätze: Das Ergebnis der Messungen gibt Abb. 11 wieder. Es sind die Druckkoeffizienten als Funktion der Temperatur aufgetragen. Oberhalb 650°C stimmt die Druckabhängigkeit bei allen Proben auf $\pm 2\%$ überein. Ein Unterschied zwischen dem Verhalten der Einkristalle und der Preßkörper ist nicht festzustellen. Bei der Probe A mit dem geringsten Gehalt an Verunreinigungen setzt erst unterhalb 600°C ein stärkerer Abfall des Druckkoeffizienten mit fallender Temperatur ein. Der Wert, auf den die Druckabhängigkeit abfällt,

¹¹ W. BIERMANN, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 246.

¹² H. W. ETZEL and R. J. MAURER, J. chem. Physics **18** (1950) 1003.

¹³ C. TUBANDT, H. REINHOLD und G. LIEBOLD, Z. anorg. Chem. **197** (1931) 225.

konnte nicht mehr gemessen werden¹¹. Dagegen konnte bei den beiden dünnen Einkristallen (Kurve *C*), die die meisten Verunreinigungen enthielten, die Druckabhängigkeit bis etwa 400 °C verfolgt werden. Der obere Kurvenabschnitt entspricht der Eigenleitung, der untere der Störleitung. Der Verlauf der Kurve *C* stimmt mit dem theoretisch nach Gl. (7) zu erwartenden gut überein. Der Wendepunkt liegt bei ~575 °C, bei der gleichen Temperatur, bei der auch der „Knickpunkt“ in der Leitfähigkeitskurve auftritt. Ebenso wie der Störleitungsast der

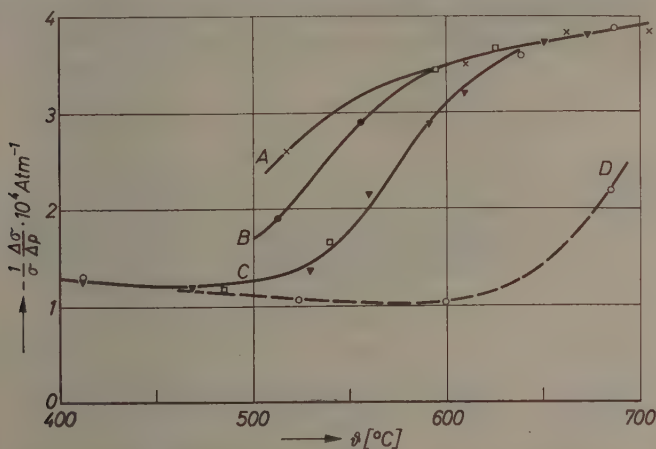


Abb. 11. Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von *NaCl*
(vgl. Beschriftung der Abb. 9)

Probe *B* (Abb. 9) liegt auch die Druckkoeffizientenkurve in dem Übergangsgebiet zwischen den Kurven *A* und *C*. Die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit der Preßkörper wird mit fallender Temperatur auf den Wert des Druckkoeffizienten der Störleitung, wie er an den Einkristallen *C* unterhalb 500 °C gemessen wurde, abfallen. Die in Abb. 11 gestrichelt gezeichnete Kurve zeigt die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit einer Probe mit einem Zusatz an zweiwertigen Kationen (Probe *D*). Sie ist mit eingezeichnet worden, da bei ihr oberhalb 650 °C bereits ein starker Anstieg der Druckkoeffizienten mit steigender Temperatur zu beobachten ist. Die theoretische Voraussage, daß der Wendepunkt der Druckkoeffizientenkurve und der „Knickpunkt“ der zugehörigen Leitfähigkeitskurve bei der gleichen Temperatur liegen sollen, ist in einem großen Temperaturintervall gut erfüllt.

Verlauf der Bruchkurven von den zersetzten Kationen. Die Abb. 10 gibt die gemessenen Bruchkoeffizienten der Proben mit Basen von wieder. Bei den Proben D, E und F ist bei hohen Temperaturen noch ein Anstieg zu erkennen, der durch die Durchdringung der thermischen Leertstellen verursacht wird. Bei den Proben G und H ist die Basenkonzentration bereits so groß, daß bei ihnen auch bei hoher Temperatur die Zahl der thermischen Leertstellen verschwindend klein ist. In diesem Fall wird die Durchdringung nach Abb. 10 nur noch durch eine

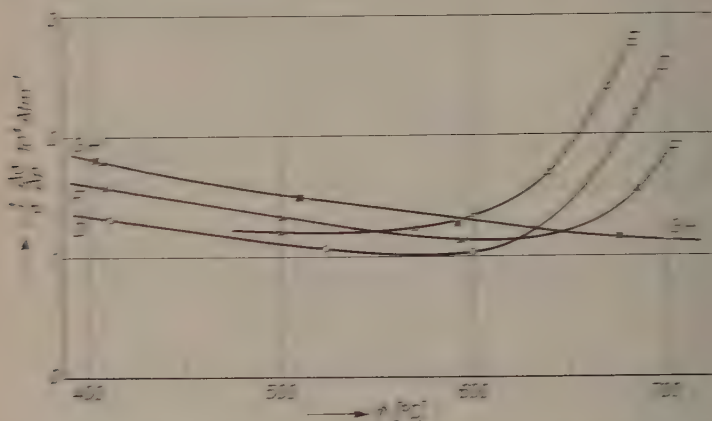


Abb. 10 Bruchkoeffizienten der Leertstellen von NaCl mit Basen von zersetzten Kationen (vgl. Beschreibung der Abb. 9).

Änderung der Beweglichkeit hervorgerufen. Die Nebpunkte der Proben G und H liegen auf der gleichen Kurve. Auffallend ist, daß die Kurven D, E und F nicht für $t > t_0$ in diese Kurve einstrichen, die die Bruchkoeffizienten der Beweglichkeit darstellen sollte. Mit zunehmender Zersetzungskonzentration nimmt vielmehr der Bruchkoeffizient etwas zu. Ferner durchlaufen die Kurven ein Minimum, so daß die Bruchkoeffizienten mit steigender Temperatur wieder zunehmen.

Diese Gesetzmäßigkeiten können nicht durch den Einfluß einer geringen Zahl von thermischen Fehlstellen erklärt werden, denn dann müßte der Bruchkoeffizient mit steigendem Zusatz und steigender Temperatur abnehmen. Diese Beobachtungen legen daher die Vermutung nahe, daß bei einer theoretischen Behandlung der Bruchkoeffizienten der Stör-

leitung. Die Assoziation von Leerstellen und Zusatzionen^{12, 14, 15} berücksichtigt werden muß. Die Gl. 4 ist dann zu ersetzen durch:

$$\sigma = z e N_A (x_1 - x_2) \bar{u} \quad (9)$$

x_2 = Molbruch der Komplexe.

Unter Berücksichtigung der Komplexbildung ist die Zahl der nicht assoziierten Leerstellen noch mehr konstant, sowohl mit zunehmender Zusatzkonzentration als auch mit fallender Temperatur nimmt die Zahl der Komplexe zu. Nimmt man an, daß sich das Assoziationsgleichgewicht auch unter Druck verschiebt, so erhält man durch Differenzieren von Gl. (9):

$$\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial p} = \frac{1}{1 - (y/x_1)} \left(\frac{1}{x_2} \frac{\partial x_2}{\partial p} \right) + \frac{1}{u} \frac{\partial u}{\partial p} \quad (10)$$

$\frac{1}{x_2} \frac{\partial x_2}{\partial p}$ gibt die Änderung der Zahl der Komplexe unter Druck an. Wenn die Assoziation vernachlässigbar klein ist, gilt $y \approx x_2$; die Zahl der Leerstellen, die zur Leitfähigkeit beitragen, bleibt konstant, und Gl. 10 geht in die bekannte Gl. 5 über.

Da eine Druckerhöhung im allgemeinen einer Temperaturerniedrigung entspricht, kann man annehmen, daß die Zahl der Komplexe unter Druck zunimmt und somit die Leitfähigkeit stärker abnimmt. Mit Hilfe der Gl. 10 läßt sich die beobachtete Gesetzmäßigkeit erklären: Sowohl mit zunehmender Zusatzkonzentration als auch mit fallender Temperatur steigt die Konzentration der Komplexe; folglich steigt auch der Druckkoeffizient in beiden Fällen an.

Herrn Prof. W. Jost habe ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit zu danken. Die Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

¹² O. STASIV und J. TELTOW, Ann. Physik 1 (1947) 261.

¹⁵ J. TELTOW, Ann. Physik 5 (1949) 63, 71.

Beweglichkeit der Minoritätsträger in Ionenkristallen

Von

D. HEITKAMP

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 3. 2. 60)

Es wird eine Methode angegeben, mit deren Hilfe die Beweglichkeit der Minoritätsträger (Ladungsträger mit dem geringsten Leitfähigkeitsanteil) in Ionenkristallen in einer nichtstationären Meßweise rein potentiometrisch bestimmt werden kann. Das Verfahren liefert auch die Konzentrationsabhängigkeit der Beweglichkeit.

Die Kenntnis sehr geringer Elektronenleitungsanteile in typischen Ionenleitern und sehr kleiner Ionenleitungsanteile in typischen Elektronenleitern unter den Ionenkristallen ist zum Verständnis vieler Anlauf- und Zunderprozesse von Bedeutung. Es sind leistungsfähige Methoden entwickelt worden, die eine Bestimmung des Leitfähigkeitsanteils der Minoritätsträger in Ionenkristallen gestatten. Die klassische Überführungsmethode von TUBANDT¹ ist bei sehr kleinen Überführungszahlen ($< 0,01$) nicht mehr mit hinreichender Genauigkeit anwendbar. Geringere Anteile von Ionen- oder Elektronenleitung können nach HEBB² und WAGNER³ noch sicher aus Potential-Orts- bzw. Stromdichte-Spannungs-Kurven geeigneter galvanischer Zellen ermittelt werden.

Oft ist jedoch eine getrennte Ermittlung der Beweglichkeit der Minoritätsträger erwünscht*. In Verbindung mit einer der genannten

* Auf eine vollständige Aufzählung aller möglichen Methoden zur Bestimmung der Beweglichkeit von Ionen und Elektronen soll verzichtet werden.

¹ C. TUBANDT, Ber. d. Naturf.-Gesellsch. zu Halle **4** (1917) 21; Handb. d. Exp. Phys. (Wien-Harms) Bd. XII, 1, S. 412, Leipzig (1933).

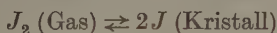
² M. H. HEBB, J. chem. Physics **20** (1952) 185.

³ C. WAGNER, International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, Proceedings of the 7th Meeting Lindau 1955 (Butterworth Publications, London 1957); Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 4.

Methoden zur Messung der Leitfähigkeit der Minoritätsträger wäre dann zusätzlich auch eine Aussage über deren Konzentrationen möglich. Es soll hier gezeigt werden, daß man in bestimmten Fällen allein aus einfachen potentiometrischen Messungen ohne Kenntnis des Stromes der Minoritätsträger auf deren Beweglichkeit schließen kann.

Vorgegeben ist eine bestimmte experimentell festzulegende Anangsverteilung des elektrochemischen Potentials der Minoritätsträger in der Probe. Diese Verteilung realisiert man experimentell etwa über die Gasphase durch Vorgabe zweier verschiedener äußerer Partialdampfdrucke einer Komponente des Ionenkristalls.

Ist beispielsweise Silberjodid die Meßsubstanz, so hat man in Gegenwart von Joddampf vom Partialdruck p_{J_2} die Gleichgewichte:



und im Kristall



mit den zugehörigen Gleichgewichtsbedingungen für die chemischen Potentiale:

$$\mu_{J_2} \text{ (Gas)} = \mu_{J_2}^0 + RT \ln p_{J_2} = 2\mu_J \text{ (Kristall)}$$

$$\mu_J = \mu_{J^-} + \mu_{\oplus}.$$

Durch Vorgabe von p_{J_2} ist also das chemische Potential der Defektelektronen als Minoritätsträger μ_{\oplus} festgelegt. (Die Jodionen sind erfahrungsgemäß praktisch unbeweglich; die Silberionen liefern den Hauptanteil der Leitfähigkeit im gesamten Temperaturbereich.)

Bei ungleichen Partialdrucken zu beiden Seiten der Probe setzt Diffusion der beweglichen Ladungsträger ein, bis die zugehörige Gleichgewichtsverteilung ihres elektrochemischen Potentials, d. h. auch ihrer Konzentration im Innern des Kristalls hergestellt ist. Die zum Konzentrationsausgleich einsetzende Diffusion der beweglichen Ladungsträger ist bereits ausführlich von WAGNER^{4,5} behandelt worden. Im allgemeinen Fall hängt der Diffusionskoeffizient von den Beweglichkeiten aller beteiligten geladenen Teilchen ab, die aus

⁴ C. WAGNER, Z. physik. Chem. **21** (1933) 25.

⁵ C. WAGNER, Z. physik. Chem. **32** (1936) 447.

Elektroneutralitätsgründen nicht unabhängig voneinander wandern können. Die Verhältnisse werden jedoch in Grenzfällen besonders einfach, wenn nämlich

- a) die Konzentration der fehlgeordneten Ionen und die Ionen-Teilleitfähigkeit sehr groß sind im Vergleich zu den entsprechenden Größen der Elektronen* (Elektronen als Minoritätsträger) und
- b) die Konzentration der Elektronen sehr groß ist im Vergleich zu der der fehlgeordneten Ionen (Ionen als Minoritätsträger).

Im ersten Fall bestimmt die Beweglichkeit der Elektronen die Diffusionsgeschwindigkeit:

$$D_1 = \frac{u_{el} RT}{F}, \quad (1a)$$

im zweiten Fall der Selbstdiffusionskoeffizient des einzelnen fehlgeordneten Ions (vgl. WAGNER⁵):

$$D_2 = \frac{u_{ion} RT}{|z| F}. \quad (1b)$$

(Benutzte Größen: D der Diffusionskoeffizient, gemessen in $[\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}]$, u die Teilchenbeweglichkeit in $[\text{cm}^2 \cdot \text{Volt}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$, z die zugehörige Ladungszahl, F die Faradayladung in $[\text{Amp} \cdot \text{sec} \cdot \text{mol}^{-1}]$, R die Gaskonstante in $[\text{Watt} \cdot \text{sec} \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$ und T die absolute Temperatur.) Die Diffusion der Ladungsträger mit dem geringsten Konzentrations- und Leitfähigkeitsanteil ist also der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Aus der Messung des stationären Diffusionsstromes, etwa durch Anlaufmessungen, wird man in beiden Fällen ohne Kenntnis der Konzentration der betrachteten Minoritätsträger nicht unmittelbar auf die Beweglichkeit schließen können. Es gelingt jedoch in einer nichtstationären Meßweise, das Produkt aus Konzentration und Beweglichkeit aufzuspalten und die Beweglichkeit zu bestimmen. Zu dem Zweck verfolgt man die Diffusion der Ladungsträger bis zur stationären Gleichgewichtslage an einem oder mehreren Orten der Probe durch Messung der Zeitabhängigkeit des elektrischen Potentials, das die zeitliche Änderung des chemischen Potentials und damit der Konzentration an dem betreffenden Punkt im Innern des Kristalls gegenüber einem konstanten Wert an der Oberfläche angibt**.

* Überschuß- oder Defektelektronen.

** Bei Alkalihalogeniden konnte die Diffusionsgeschwindigkeit der Elektronen vermöge der Farbzentrenbildung auch optisch verfolgt werden. Vgl. O. STASIW, Physik. Z. **36** (1935) 737.

Zur Beschreibung und Messung der nichtstationären Meßvorgänge geht man vom 2. Fickschen Diffusionsgesetz in der Form

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{uRT}{|z|F} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2)$$

aus. Darin ist c die Teilchenkonzentration des jeweiligen Minoritätsträgers im Grenzfall a oder b, gemessen in $[\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}]$, u die zugehörige Beweglichkeit und t die Zeit in [sec]. Die experimentellen Bedingungen sind so zu wählen, daß Gl. (2) eine einfache Lösung hat. Dabei sei vorausgesetzt, daß die Teilchenbeweglichkeit konstant ist.

Der Probenkörper habe die Form eines Zylinders der Länge l , wobei noch anzunehmen ist, daß die Diffusion nur in Richtung x verläuft. Dann hat Gl. (2) für die Randbedingungen

$$\begin{aligned} c &= c(l) && \text{für } 0 < x \leq l \text{ und } t = 0 \\ &&& \text{sowie für } x = l \quad \text{und } t \geq 0 \\ c &= c(0) && \text{für } x = 0 \quad \text{und } t \geq 0 \end{aligned}$$

die Lösung (vgl. Abb. 1):

$$c(x, t) = c(0) + [c(l) - c(0)] \left[\frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{l} e^{-n^2 \alpha t} \right] \quad (3)$$

mit

$$\alpha = \frac{u RT \pi^2}{|z| F l^2}.$$

Wählt man andererseits die Länge l des Probenkörpers so groß, daß der Diffusionsstrom innerhalb der Meßzeiten das Probenende nicht erreicht, so kann man das Diffusionsmedium als halbumendlich auffassen ($l \approx \infty$) und erhält dann für dieselben Randbedingungen wie oben [$c(l)$ ist dabei durch $c(\infty)$ zu ersetzen] die Lösung:

$$c(x, t) = c(0) + [c(\infty) - c(0)] \psi \left(\frac{x}{2 \sqrt{\frac{uRT}{|z|F} t}} \right) \quad (4)$$

(ψ : GAUSSsche Fehlerfunktion).

Zur Messung der in den Gln. (3) und (4) als Funktion von Ort und Zeit dargestellten Konzentration ist das sich jeweils einstellende elektrische Potential zwischen zwei Elektroden an verschiedenen Stellen der Probe geeignet. Es setzt sich aus zwei (experimentell nicht trennbaren) Anteilen zusammen, den Phasengrenzpotentialen und

dem Diffusionspotential. Letzteres findet man nach WAGNER⁵ bei der Bewegung der Minoritätsträger in den genannten Grenzfällen vernachlässigbar klein. Es bleiben also lediglich die Phasengrenzpotentiale zu berücksichtigen. Haben die Meßelektroden die Eigenschaft, daß ihre Phasengrenze zum Kristall nur für die Minoritätsträger als potentialbestimmende Ladungsteilchen durchlässig sind,

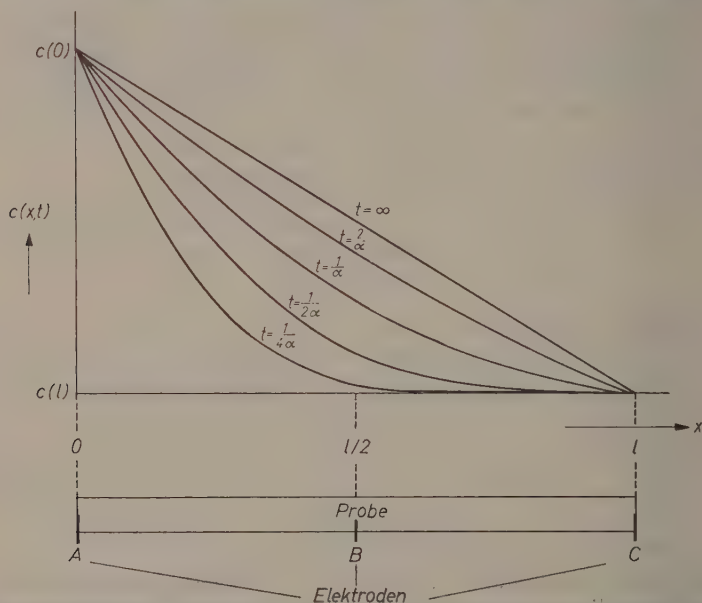


Abb. 1. Konzentrationsverteilung der diffundierenden Minoritätsträger in der Probe zu verschiedenen Zeiten nach Gl. (3) (c und x in willkürlichen Einheiten)

so mißt man zwischen den Stellen x_1 und x_2 das durch die örtlichen Konzentrationen $c(x)$ der Minoritätsträger bestimmte Potential:

$$\Phi = \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{c(x_1)}{c(x_2)} \quad (5)$$

Man nimmt zur Messung zweckmäßig drei Elektroden und legt sie an den Anfang (A), das Ende (C) und an einen weiteren Punkt (B) der Diffusionsstrecke (vgl. Abb. 1). Zu Beginn der Messung ($t = 0$) hat das Potential zwischen den Elektroden B und C entsprechend der zur

Lösung der Gl.(2) angenommenen Konzentrationsverteilung den Wert Null. Für $t > 0$ steigt es an, sobald die Konzentration des Minoritätsträgers am Ort der Elektrode B wächst. Der Zeitverlauf ergibt sich durch Einsetzen der Lösung (3) für $x_1 = \frac{l}{2}$ und $x_2 = l$ in Gl.(5), wobei die schnell konvergierende Summe nach dem ersten* Glied abgebrochen wird (Abb.2):

$$\Phi(t) = \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{c\left(\frac{l}{2}, t\right)}{c(l)} = \frac{RT}{|z|F} \ln \left[\frac{1 + \beta}{2} + \frac{2(1-\beta)}{\pi} e^{-\alpha t} \right] \quad (6)$$

mit

$$\alpha = \frac{u RT \pi^2}{|z| F l^2} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{c(0)}{c(l)}$$

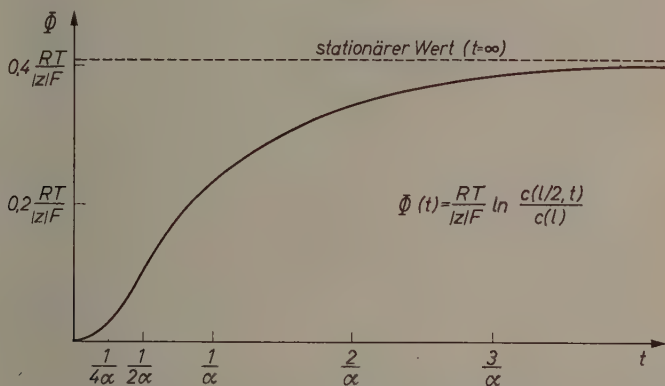


Abb. 2. Das Konzentrationspotential zwischen den Elektroden B und C (vgl. Abb. 1) für eine endliche Probe ($\beta = 2$ angenommen)

bzw. im halbumendlichen System durch Einsetzen des Ausdrucks (4) in Gl. (5), wenn man die Elektrode B an einer Stelle ($x_1 = a$) hat, die von dem Diffusionsstrom innerhalb der Meßzeiten nicht erreicht wird:

$$\Phi(t) = \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{c(a, t)}{c(\infty)} = \frac{RT}{|z|F} \ln \left[\beta' + (1 - \beta') \psi \left(\frac{a}{\sqrt{\alpha' t}} \right) \right] \quad (7)$$

mit

$$\alpha' = \frac{4 u RT}{|z| F} \quad \text{und} \quad \beta' = \frac{c(0)}{c(\infty)}$$

* Bei Meßzeiten $t > 1/4 \alpha$ ist der Fehler dieser Näherung kleiner als 2%, bei $t > 1/2 \alpha$ kleiner als 0,3%.

Die Messung der Zeitabhängigkeit des Potentials Φ liefert also auf Grund der Gln. (6) oder (7) sofort die Beweglichkeit der Minoritätsträger. Den Wert für β bzw. β' entnimmt man dabei Gl. (5) für $x_1 = 0$ und $x_2 = l$, d. h. einer stationären Messung des Potentials zwischen den beiden Oberflächelektroden A und C bei definierten Randbedingungen. (Eine Messung der Einstellzeit gibt außerdem Aufschluß darüber, ob sich das elektrochemische Gleichgewicht an den Phasengrenzen Elektrode/Kristall sofort einstellt oder ob der Übergang des potentialbestimmenden Teilchens an der Phasengrenze gehemmt ist.)

Die Realisierung der zur Lösung der Gl. (2) geforderten Randbedingungen ist bereits zu Anfang auf S. 111 angedeutet worden. Dabei hat man nur Sorge zu tragen, daß der Dampf der einen Komponente nur auf den beiden Stirnflächen des Probenzylinders Zutritt hat. Das kann man etwa dadurch erreichen, daß man die Probe in ein U -Rohr einschmilzt, in dessen Schenkel verschiedene Partialdampfdrucke herrschen. Vor Beginn jeder Messung wird jeweils abgewartet, bis — bei gleichen Dampfdrucken auf beiden Seiten und gleichförmiger Temperatur — das Potential zwischen allen drei Meßelektroden verschwindet. Die Konzentration der diffundierenden Ladungsträger hat dann überall den gleichen Wert. Erhöht man nun den Dampfdruck an einer Stirnfläche ($x = 0$), so liegt die zur Lösung der Gl. (2) angenommene Ausgangsverteilung der Konzentration (Stufenverteilung) vor. Die Konzentrationen an den Stirnflächen der Probe ($x = 0$ und $x = l$) werden durch die während der Diffusion aufrechterhaltenen Partialdampfdrucke konstant gehalten. Die Länge der Diffusionsstrecke variiert man je nach der Größenordnung der zu bestimmenden Beweglichkeiten, um zu gut meßbaren Einstellzeiten des stationären Zustands zu kommen. Der Gradient des chemischen Potentials kann beliebig klein gemacht werden. Damit ist es möglich, auch die Konzentrationsabhängigkeit der Beweglichkeit zu bestimmen, da die Annahme konstanter Beweglichkeit für die Ableitung der Endgleichungen (6) und (7) für einen sehr kleinen Konzentrationsbereich jedenfalls immer gültig ist.

Die nach der beschriebenen Methode gewonnene Elektronenbeweglichkeit ist eine sogenannte Driftbeweglichkeit⁶. Sie ist nicht gleich der elektrischen Beweglichkeit frei im Kristall wandernder Elektronen (mikroskopischen Beweglichkeit⁶), sondern nur ein Bruch-

⁶ Vgl. z. B. W. SHOCKLEY, *Electrons and Holes in Semiconductors*, New York 1956.

teil davon, wenn Haftstellen und Fallen wirksam sind, die die Elektronen in ihrer Diffusion durch den Kristall hemmen. Ein Vergleich mit der mikroskopischen Beweglichkeit läßt jedoch unter Umständen Schlüsse auf die Konzentration und Wirksamkeit der Elektronenfallen an Fremdeinlagerungen, Korngrenzen oder Versetzungen zu.

Herrn Prof. Dr. W. JOST danke ich sehr für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. C. WAGNER für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und wertvolle Hinweise sowie Herrn Dr. H. J. OEL für zahlreiche Diskussionen.

Über die Oxydation des Titandiborids*

Von

A. MÜNSTER** und G. SCHLAMP

Aus dem Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft AG., Frankfurt a. M.

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 26. 2. 60)

Zusammenfassung

Der Verlauf der Oxydation von TiB_2 in O_2 -Atmosphäre wurde im Temperaturbereich von 700 bis 1100°C an sehr reinen, durch Reaktion aus der Gasphase hergestellten Proben gemessen. Die Zunderisothermen verlaufen im Temperaturbereich von 700 bis 850°C und von 950 bis 1100°C parabolisch, bei 900°C dagegen kubisch. Im Bereich von 700 bis 850°C beträgt die Aktivierungsenergie 39 200 cal/Mol; sie stimmt größenordnungsmäßig mit derjenigen der Oxydation von Ti und TiN überein. Aufbau und Zusammensetzung der Oxydschichten wurden mikroskopisch und röntgenographisch untersucht. Sie bestehen aus feindispersen Gemischen von TiO_2 und B_2O_3 . Mit steigender Oxydationstemperatur tritt eine Entmischung ein. Die Oxydschicht bekommt einen zonenartigen Aufbau. Für die Oxydationsgeschwindigkeit ist wahrscheinlich ebenso wie im Falle des TiN und TiC die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs innerhalb der Oxydschicht maßgebend.

Unter den metallischen Hartstoffen nehmen die Diboride der Titan- und Vanadingruppe eine Sonderstellung ein, die in ihrer besonderen Gitterstruktur (C 32 Typ) und in ihrem physikalischen Verhalten zum Ausdruck kommt. Man findet in dieser Reihe die härtesten metallischen Hartstoffe***. Obwohl der Kristallverband der

* Auszugsweise vorgetragen anlässlich der Bunsendiskussionstagung in Bad Homburg 1958¹¹.

** Jetzt: Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris.

*** An einzelnen im Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft AG. hergestellten TiB_2 -Präparaten wurden Mikrohärtungen über 6000 kg/mm² (HV 50 g) gemessen.

Diboride vorwiegend von der Nichtmetallkomponente her bestimmt ist, zeigen sie wesentlich bessere elektrische Leitfähigkeiten als die kubisch (B 1-Typ) kristallisierenden Carbide und Nitride der 4. und 5. Nebengruppe des Periodensystems. Die hohen Schmelzpunkte der Diboride und ihre außerordentliche Stabilität legen ihre Verwendung als Hochtemperaturstoffe nahe, insbesondere auch im Hinblick auf ihre geringe Dichte (TiB_2 4,5). Eigenartigerweise lagen bisher in der Literatur über die Oxydationsbeständigkeit der Diboride nur recht unvollkommene Angaben vor¹⁻⁴. Wir haben deshalb, im Anschluß an eingehendere Untersuchungen über die Oxydation des Titanitrids^{5,6}, auch das Verhalten des TiB_2 gegenüber Sauerstoff bei höheren Temperaturen geprüft. Ein besonderes Problem bei der Durchführung dieser Untersuchungen, das durch die Sprödigkeit der kompakten, reinen Hartstoffe bedingt ist, war, ebenso wie im Falle des TiN , die Herstellung geeigneten Probenmaterials. Stellt man die Proben auf dem Sinterwege her, so ist ein Hereinschleppen von geringen Mengen an Verunreinigungen kaum zu vermeiden. Solche Verunreinigungen können aber bekanntlich die Kinetik von Oxydationsvorgängen sehr stark beeinflussen^{7,8}.

Im Gegensatz zu den (unserer Kenntnis nach bisher einzigen quantitativen) Untersuchungen von SAMSONOW und Mitarbeiter^{3,4}, bei denen gesintertes Material verwendet wurde*, haben wir besonderen Wert auf ein sehr reines und gleichmäßiges Probenmaterial gelegt. Ebenso wie in den vorangegangenen Untersuchungen wurden das

* Hergestellt nach



Das Produkt war 99,8% rein, Rest *Fe*, *Al* und *Ca*. Die Porosität lag zwischen 0 bis 1%.

¹ R. KIEFFER und P. SCHWARZKOPF, Hartstoffe und Hartmetalle, Wien 1953.

² C. F. POWELL, J. E. CAMPBELL and B. W. GONSER, Vapor Plating, New York 1955.

³ G. V. SAMSONOV und N. K. GOLUBEWA, Zhurnal Fiz. Chim. **30** (1956) 1258.

⁴ V. S. NESPHOR und G. V. SAMSONOV, Zhurnal Prikl. Chim. **30** (1957) 1648.

⁵ A. MÜNSTER und G. SCHLAMP, Z. physik. Chem. Neue Folge **13** (1957) 59, 76.

⁶ A. MÜNSTER und G. SCHLAMP, XVI. Congr. Int. Chim. Pure et Appliqué, Paris 1957.

⁷ O. KUBASCHEWSKI and B. E. HOPKINS, Oxidation of Metals and Alloys, London 1953.

⁸ K. HAUFFE, Oxydation von Metallen und Metallegierungen, Berlin 1956.

Zeitgesetz und die Aktivierungsenergie (aus den gemessenen Zunderisothermen), der Aufbau der Oxydschicht und der Verbleib der Nichtmetallkomponente ermittelt.

I. Probenmaterial

Das TiB_2 wurde durch Reaktion aus der Gasphase hergestellt. Zur Durchführung der Reaktion, die durch die Bruttogleichung



beschrieben werden kann, wurden Trägerplatten aus Al_2O_3 (Sinterkorund der Degussa, Frankfurt a. M.) in H_2 -Atmosphäre auf $900^\circ C$ erhitzt und auf die erhitzte Oberfläche die kalte Reaktionsgasmischung geblasen. Die Aufheizung erfolgte induktiv mittels eines geeignet geformten Trägerkörpers aus Eisen,

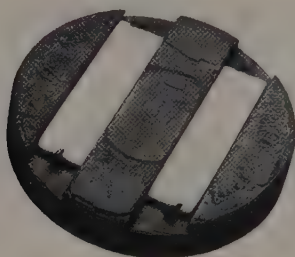
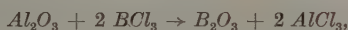


Abb. 1. Induktiv heizbarer Träger mit Al_2O_3 -Platten

welcher zur Vermeidung von Verunreinigungen ebenfalls nach einer analogen Methode mit einem TiB_2 -Überzug versehen worden war (Abb. 1). Als Reaktionsrohr diente ein Rotosilrohr (gesinterter Quarz) von 60 mm lichter Weite und 800 mm Länge, um welches von außen eine Mittelfrequenzspule (10 kHz) lag. Die Reaktionsgasmischung wurde durch parallele Führung des H_2 -Stromes durch je eine Waschflasche mit $TiCl_4$ von Raumtemperatur bzw. mit BCl_3 von $0^\circ C$ hergestellt und die relativen Mengen von BCl_3 und $TiCl_4$ (2:1) durch die Strömungsgeschwindigkeit reguliert.

Bei der Reaktion erwies es sich als wesentlich, daß die Reaktionsgasmischung möglichst kalt an die heiße Al_2O_3 -Oberfläche gelangt. Führt man die gleiche Reaktion in einem von außen beheizten Rohr durch, so erhält man keinen Überzug, sondern nur einen glasigen Oberflächenbelag auf den Al_2O_3 -

Proben. Offenbar findet bei höherer Temperatur an der Probenoberfläche eine Umsetzung des BCl_3 mit Al_2O_3 statt, bei der, vermutlich nach der Gleichung



B_2O_3 gebildet wird. Dieses — bei der Reaktionstemperatur flüssige — B_2O_3 wird vom Al_2O_3 -Träger aufgenommen und verhindert ein Aufwachsen des Titandiborides.

Nach einstündiger Einwirkungsdauer hatten die nach der beschriebenen induktiven Heizungsmethode behandelten Proben eine etwa $30\ \mu$ starke, dichte, hell Silbergraue Oberflächenschicht aus TiB_2 . Ihre Oberflächenrauigkeit lag zwischen 1 bis $2\ \mu$, die Mikrohärtigkeit des Überzuges betrug durchschnittlich

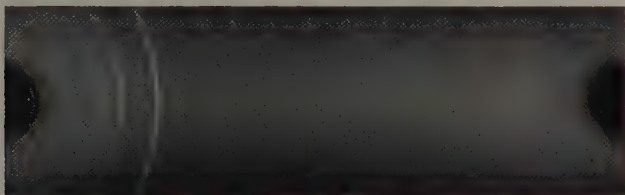


Abb. 2. DEBYE-SCHERRER-Aufnahme einer TiB_2 -Schicht (CuK_α -Strahlung)

$3400\ \text{kg/mm}^2$ (HV 50 g). Abb. 2 zeigt eine DEBYE-SCHERRER-Röntgenaufnahme dieser Präparate. Alle Linien lassen sich entsprechend der C-32-Struktur (hexagonaler AlB_2 -Typ) indizieren. Die Gitterkonstanten sind $a = 3,022\ \text{\AA}$, $c = 3,20\ \text{\AA}$.

II. Die Zunderisothermen

Für die Aufnahme der Zunderisothermen kam wegen des ungünstigen Verhältnisses von Probenoberfläche mit TiB_2 -Überzug zum Gesamtgewicht der Al_2O_3 -Probe* eine gravimetrische Methode nicht in Betracht. Ferner war noch zu berücksichtigen, daß eventuell gebildetes B_2O_3 verdampft und dadurch die Ergebnisse verfälscht werden. Es erschien deshalb zweckmäßig, mit einer volumetrischen Methode die Gesamtsauerstoffaufnahme zu messen und diese im Anschluß an die Untersuchung der Oxydschichten auf die umgesetzte Menge TiB_2 umzurechnen. Die Proben wurden hierzu (Abb. 3), mit der Schichtseite nach oben, in das Innere eines waagrecht angeordneten Quarzrohres gelegt. Nach mehrmaligem Abspülen durch Durchspülen mit reinem, trockenem Sauerstoff wurde das zur Ablesung des Druckes benutzte Manometer auf den O-Wert eingestellt und anschließend über das Quarzrohr ein Ofen geschoben, der auf die jeweilige Oxydationstemperatur eingestellt war. Die aufgenommene Sauerstoffmenge wurde nun aus der Druckabnahme des nach außen durch das Ablesemanometer abgeschlossenen Volumens bestimmt. Die Temperaturkonstanz wurde mit einem im Innern des Quarzrohres angebrachten $Pt-Pt/Rh$ -

* Die Al_2O_3 -Trägerplatten hatten die Abmessungen $1 \times 10 \times 40\ \text{mm}$. Sie waren einseitig mit TiB_2 überzogen, so daß nur jeweils etwa $4\ \text{cm}^2$ an reaktionsfähiger Oberfläche zur Verfügung standen.

Thermoelement, dessen eine Lötstelle unmittelbar an die Probe herangeführt war, kontrolliert. Sie betrug bei einer Nenntemperatur von $900^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}$. Das mit Dibutylphthalat gefüllte Manometerrohr konnte auf 1 mm genau abgelesen werden, entsprechend einer Meßgenauigkeit von $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ g O}_2$ (Apparaturvolumen 147 cm^3).

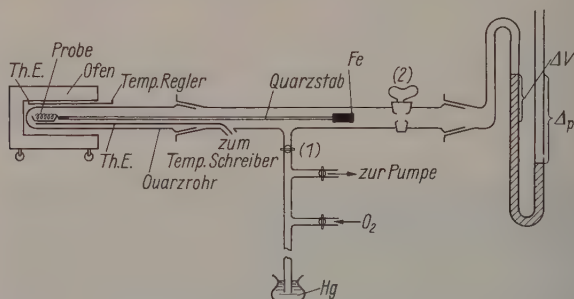


Abb. 3. Apparatur zur Aufnahme der Zunderisothermen

Es wurden die Isothermen im Temperaturbereich von 700 bis 1100°C im Abstand von 50°C aufgenommen. Die gefundenen Werte sind auszugsweise in der Abb. 4 wiedergegeben. In der parabolischen

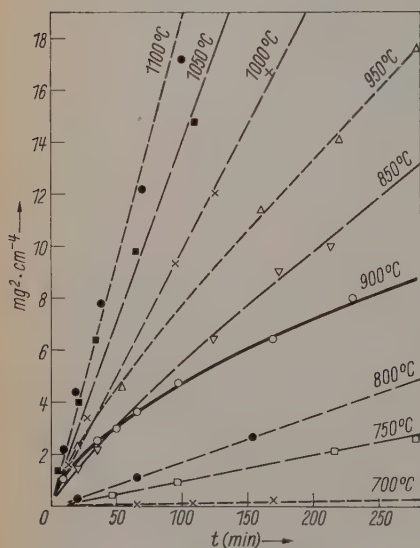


Abb. 4. Zunderisothermen des TiB

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der TiB_2 -Oxydation

A in $\text{mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ sec}^{-1}$

B in $\text{mg}^3 \text{ cm}^{-6} \text{ sec}^{-1}$

$T^{\circ}\text{C}$	A	B
700	$1,86 \cdot 10^{-5}$ $2,59 \cdot 10^{-5}$	
750	$1,62 \cdot 10^{-4}$	
800	$2,78 \cdot 10^{-4}$ $4,13 \cdot 10^{-4}$	
850	$6,97 \cdot 10^{-4}$	
900		$0,86 \cdot 10^{-3}$ $1,09 \cdot 10^{-3}$ $1,65 \cdot 10^{-3}$
950	$1,09 \cdot 10^{-3}$ $1,23 \cdot 10^{-3}$	
1000	$1,53 \cdot 10^{-3}$ $1,67 \cdot 10^{-3}$	
1050	$2,08 \cdot 10^{-3}$	
1100	$3,02 \cdot 10^{-3}$	

Auftragung (y^2 in $\text{mg}^2 \text{cm}^{-4}$ gegen t in Minuten) ist zu erkennen, daß die Isothermen bei 700, 750, 800, 1000 und 1100 °C gut das parabolische Gesetz befolgen. Die Isothermen bei 850 und 950 °C zeigen eine schwache Krümmung, während die 900 °C-Isotherme völlig aus dem Schema herausfällt. Die Analyse der Meßwerte ergibt, daß hier ein kubisches Oxydationsgesetz der Form

$$y^3 = c \cdot t$$

befolgt wird. Wir haben dieses Ergebnis an mehreren Proben reproduzieren können, so daß es als gesichert gelten kann. Der Wechsel im Zeitgesetz mit steigender Temperatur im Gebiet um 900 °C deutet sich auch in der schwächeren Krümmung, und damit einer geringen, aber immerhin merklichen Abweichung der Nachbarisothermen bei 850 und 950 °C an. Bemerkenswert ist hierbei die starke Überschneidung der Isothermen von 850 und 900 °C, welche zur Folge hat, daß in diesem Bereich bei niedrigerer Temperatur der Oxydationsvorgang rascher fortschreitet. Schließlich ist auch oberhalb 1000 °C die Abweichung vom Parabelgesetz, die hier allerdings in unregelmäßiger Weise bei einzelnen Meßpunkten feststellbar ist, zu erwähnen. Auf die wahrscheinlichen Ursachen kommen wir in der Diskussion zurück.

Wenn man die Krümmung der 850 und 950 °C-Isotherme unberücksichtigt läßt, d. h. die Meßpunkte in der parabolischen Auftragung als Streuwerte um eine Gerade in der parabolischen Auftragung betrachtet, so kann man aus den Steigungen dieser Geraden, ebenso wie aus den Steigungen der Geraden in den parabolischen Bereichen, die parabolischen Geschwindigkeitskonstanten für die betreffenden Oxydationstemperaturen errechnen, mit Ausnahme der 900 °C-Isotherme. Sie sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Das entsprechende Arrheniusdiagramm hat die in der Abb. 5 gezeigte Form. Die beiden Geraden, welche sich links und rechts an den als „kubisch“ bezeichneten Bereich anschließen, haben verschiedene Neigungen. Man kann schon hieraus entnehmen, daß den beiden parabolischen Bereichen oberhalb 950 °C und unterhalb 850 °C eine verschiedene physikalische Interpretation zukommt. Die geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsvorgänge sind verschiedener Natur. Die entsprechenden Aktivierungsenergien betragen

$E_p = 39200$ für den Bereich von 700 bis 850 °C und

$E_p = 22400$ für den Bereich von 950 bis 1100 °C.

III. Die Struktur der Oxydschicht

Die gebildeten Oxydschichten ähneln in bezug auf ihre Farbe sehr stark den bei gleichen Temperaturen auf TiN in O_2 gebildeten Oxyden⁵. Zwischen 650 und 800 °C sind sie matt und blaugrau, oberhalb 800 bis 900 °C weißlich-grau, bei noch höheren Temperaturen weiß*.

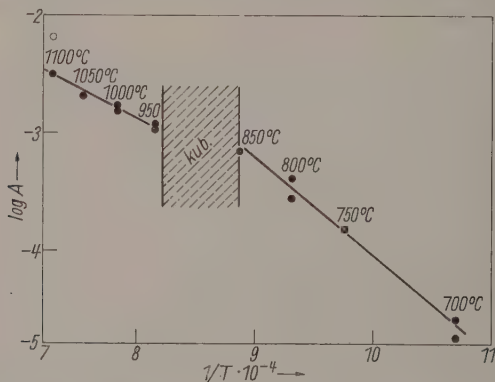


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Ab 800 °C haben die Oxydbeläge einen glänzenden, glasigen Überzug, der bei längerem Stehen an Luft trübe und rissig wird. Oberhalb 1000 °C tritt dieser Überzug nicht mehr deutlich in Erscheinung, die Proben sind weiß und matt. Versuche, die Oxydschicht im Schliffbild

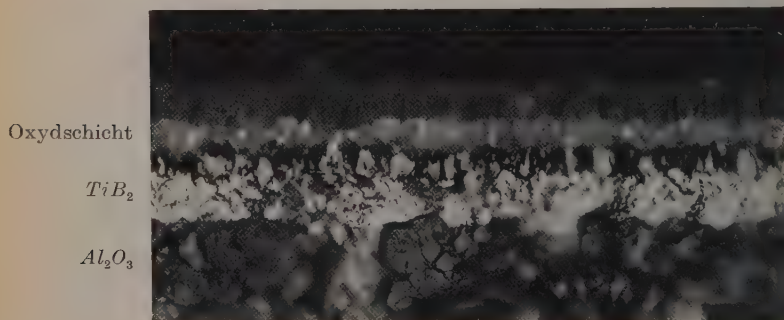


Abb. 6. Zonenstruktur der TiB_2 -Zunderschicht

* Diese Beschreibung gilt für die abgekühlten Proben. Im heißen Zustand, unterhalb Rotglut sind sämtliche Oxydschichten intensiv gelb gefärbt.

zu zeigen, gelangen nicht. Dagegen kann man aber beim Durchbrechen solcher Proben den Aufbau der Oxydschicht erkennen. In Abb. 6 ist eine bei 1000 °C oxydierte und anschließend quer durchgebrochene Probe abgebildet. Bei mikroskopischer Betrachtung erkennt man mehrere

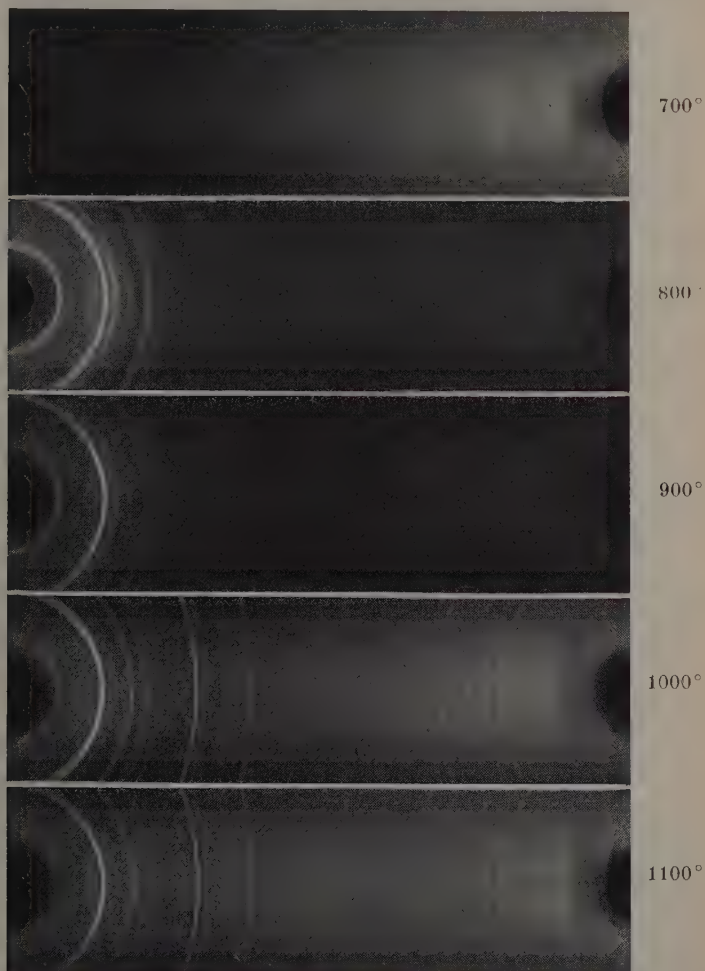
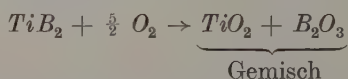


Abb. 7. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von Zunderschichten auf TiB_2
($Cu_{K\alpha}$ -Strahlung)

Zonen, von denen die oberste, sehr dünne, den bei tieferer Oxydationstemperatur stärkeren glasigen Überzug darstellt.

Zur weiteren Beurteilung wurden DEBYE-SCHERRER-Röntgenaufnahmen der Oxydschichten angefertigt. Dazu wurden die sehr fest haftenden Oxyde von der TiB_2 -Unterlage abgekratzt und das gesamte Pulver in Markröhrchen gefüllt. Die Aufnahmen (Abb. 7) zeigen sämtlich die Linien des Rutils. Während das 700°C -Diagramm außerdem einen typischen Flüssigkeitshalo aufweist, sind die Diagramme von Oxydschichten bei 800 , 900 und 1000°C wesentlich linienreicher. An Hand von Vergleichsaufnahmen von H_3BO_3 und geglühtem, unter sorgfältigem Feuchtigkeitsschluß erkaltetem B_2O_3 konnte festgestellt werden, daß der Halo der 700°C -Probe dem B_2O_3 , die zusätzlichen Linien der übrigen Aufnahmen der Borsäure zugeordnet werden können. Die Oxydschicht besteht also in allen Fällen aus zwei Phasen, von denen die eine, nämlich B_2O_3 , bei der Oxydationstemperatur bereits flüssig anfällt*. Das Auftreten der Borsäurereflexe ist auf die schnelle Hydratation des glasigen B_2O_3 beim Stehen der Proben an Luft (Trübung der glänzenden Oberfläche) und vor allem beim Pulvern des Oxyds zurückzuführen. Da bei höheren Temperaturen bereits makroskopisch eine sichtbare Phasentrennung erfolgt, ist bei solchen Proben eine wesentlich schnellere Umwandlung des B_2O_3 in H_3BO_3 zu erwarten als bei einem feindispersen Gemisch aus TiO_2 und B_2O_3 , bei dem der größere Teil des Boroxydes gegen Luftfeuchtigkeit abgeschirmt ist. Entsprechend ist der Befund der DEBYE-SCHERRER-Diagramme so zu deuten, daß zunächst bei der Oxydation des Titanborides gemäß der Gleichung



ein feindisperses Gemisch der beiden Oxyde entsteht. Mit steigender Oxydationstemperatur tritt zunehmend eine Entmischung ein, die möglicherweise durch Zusammenwachsen der kleinen TiO_2 -Teilchen innerhalb des flüssigen B_2O_3 gefördert wird. Hierdurch wird schließlich das B_2O_3 nach oben abgedrängt (Dichte des Rutils: 4,26; Dichte des B_2O_3 : 1,84). Das Schwächerwerden der Borsäurereflexe mit steigender Oxydationstemperatur (die 1100°C -Probe zeigt praktisch nur die Linien des Rutils) läßt auf eine mit steigender Temperatur einsetzende

* Der Erweichungspunkt des B_2O_3 liegt im Intervall von 240 bis 270°C .

Verdampfung des B_2O_3 schließen. Tatsächlich ergab eine halbquantitative Prüfung von abgekratzten Oxydschichten einen (auf die jeweilige Gesamtmenge bezogenen) zunehmenden Titangehalt mit steigender Temperatur. In der gleichen Richtung liegen auch die an einzelnen Proben vorgenommenen Vergleiche der aufgenommenen Sauerstoffmenge mit der Gewichtszunahme (Tab.2). Der positive Wert von Δ

Tabelle 2. Sauerstoffaufnahme und Gewichtsänderung oxydierter TiB_2 -Proben

Oxydations- temperatur °C	Oxydations- dauer Minuten	O_2 -Aufnahme mg/cm ²	Gewichts- zunahme mg/cm ²	Δ mg/cm ²
750	1880	4,29	4,84	+0,55
1050	410	7,29	3,87	-3,42

Δ = Differenz der Spalten 3 und 4.

der bei 750 °C oxydierten Probe dürfte auf eine geringfügige Hydratation zurückzuführen sein, der negative Δ -Wert der bei 1050 °C oxydierten Probe auf eine teilweise Verflüchtigung des B_2O_3 . Zur besseren Beurteilung der Verhältnisse haben wir hierzu einige B_2O_3 -Proben in Schiffchen eingewogen und längere Zeit auf konstanter Temperatur gehalten. Das Ergebnis ist in Tab.3 zusammengestellt. Man bemerkt, daß zwischen 900 und 1000 °C die Verdampfungsgeschwindigkeit sehr stark zunimmt. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Verdampfungszeiten, so ist der für 1000 °C gefundene Wert der Vergleichsprobe in befriedigender Übereinstimmung mit dem Δ -Wert der bei 1050 °C oxydierten Probe.

Tabelle 3. Verdampfung von B_2O_3

Tempera- tur °C	Gewichtsver- lust mg/cm ²
800	9,3
900	12,1
1000	20,1

IV. Markenexperiment

Je nachdem, ob das Wachsen der Oxydschicht vorwiegend durch Kationendiffusion nach außen oder Anionendiffusion nach innen erfolgt, wird eine inerte Markierung der Oberfläche entweder von der Oxydschicht umwachsen und bleibt dabei in der Nähe der Grenzfläche Metall/Oxyd oder wird mit nach oben getragen. Überwiegt einer der beiden Fälle, so kann dies durch geeignete Markierung der Oberfläche festgestellt werden. Im ersten Falle bewirkt die Reaktion der nach

außen diffundierten Kationen mit den an der Grenzfläche Oxyd/Sauerstoff adsorbierten O_2 -Molekülen eine Neubildung des Oxydgitters an der Grenze Oxyd/Gas, d. h. die Grenzfläche Oxyd/Sauerstoff ist der Ort der Oxydbildung. Entsprechend kann bei Sauerstoffwanderung nach innen die innere Phasengrenze (Metall/Oxyd) als Ort der Oxydbildung betrachtet werden. Wir haben in Analogie zu den von uns auch bei der Oxydation des TiN durchgeführten Markenversuchen⁵ ebenfalls bei TiB_2 das Markenexperiment ausgeführt. Mit dem Ritzhärteprüfer wurden hierbei mehrere parallele, verschieden tiefe Rinnen (2 μ bis 10 μ) in eine polierte TiB_2 -Probe eingeritzt und darin elektro-

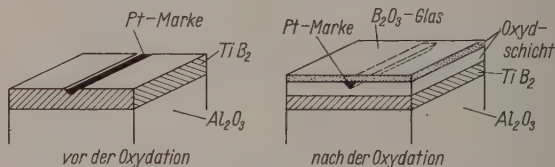


Abb. 8. Markenexperiment

lytisch Pt abgeschieden. Die Probe wurde mehrere Stunden bei 1000 °C in O_2 -Atmosphäre erhitzt. Abb. 8 zeigt schematisch das Ergebnis. Die Pt -Marke befand sich nach der Oxydation an der Oberseite der Oxydschicht, war jedoch vom flüssigen B_2O_3 überspült. Auch im Falle der Oxydation des TiB_2 kann daher angenommen werden, daß eine Sauerstoffionenwanderung von außen nach innen vorliegt und die Oxydbildung an der inneren Phasengrenze erfolgt.

V. Diskussion der Ergebnisse

Im Gegensatz zur Oxydation des TiC und TiN treten bei TiB_2 in der Oxydschicht zwei Phasen auf, von denen das B_2O_3 als flüssige Phase zwischen den Rutilkristallen verteilt ist. Die PILLING-BEDWORTHsche Bedingung für die Ausbildung einer dichten Oxydschicht ist dabei in jedem Fall erfüllt ($d_{TiO_2} = 4,2$; $d_{B_2O_3} = 1,8$; $d_{TiB_2} = 4,5$). Die Aktivierungsenergie von 39,2 kcal/mol im Temperaturbereich von 700 bis 850 °C liegt in der Größenordnung der Aktivierungsenergie, die bei der Oxydation des Titans, des TiC und des TiN gefunden wurden⁶. Bei diesen ist als geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt der Reaktion die Diffusion des Sauerstoffs durch das Rutilgitter anzusehen.

Es ist deshalb wahrscheinlich, daß auch die Oxydationsgeschwindigkeit des TiB_2 im untersuchten Temperaturbereich durch die Geschwindigkeit der Sauerstoffdiffusion innerhalb des Rutilanteiles der Oxydschicht bestimmt wird. Es ist anzunehmen, daß die Sauerstoffdiffusion im flüssigen B_2O_3 erheblich rascher erfolgt.

Eine wesentliche Voraussetzung für das Auftreten des parabolischen Zeitgesetzes bei Zundervorgängen ist, daß neben geschwindigkeitsbestimmender Diffusion die Zunderschicht während des Wachstums unverändert bleibt⁹. Diese Voraussetzung ist jedoch nur bei den tieferen Temperaturen erfüllt, bei denen eine Entmischung der Disper^sion TiO_2/B_2O_3 wegen der hohen Viskosität des B_2O_3 noch nicht oder nur sehr langsam im Vergleich zur Wachstumsgeschwindigkeit des Oxyds erfolgen kann. Mit steigender Temperatur nimmt die Viskosität des B_2O_3 stark ab (Tab.4). Dadurch wird eine Phasentrennung ermöglicht, die von einer Oxydationstemperatur von 800°C ab bereits mit bloßem Auge sichtbar wird. Die Phasentrennung wird von zwei Faktoren unterstützt:

1. Das hohe Verhältnis der spezifischen Volumina von Gesamtoxydmasse und TiB_2 $\left(\varrho = \frac{d_{Oxyd}}{d_{TiB_2}} = 0,67\right)$. Es würde erhebliche Spannungen innerhalb der Oxydschicht hervorrufen, wenn nicht die Zunderschicht selbst ausweichen kann; solchen Spannungen kann das flüssige B_2O_3 mit abnehmender Viskosität aber leicht nachgeben. Es wird nach außen gepreßt.

2. Mit zunehmender Oxydationstemperatur setzt eine Rekristallisation der gebildeten TiO_2 -Partikel innerhalb der Zunderschicht ein, wie dies bereits bei der Oxydation des TiN beschrieben wurde⁵. Auch hierdurch wird das flüssige B_2O_3 abgedrängt.

Der Entmischungsvorgang bewirkt, daß an der Grenzfläche Oxyd/Sauerstoff eine ständig wachsende flüssige B_2O_3 -Schicht entsteht. Dadurch nimmt die Sauerstoffkonzentration an der äußeren Grenze der Rutilschicht — infolge des vorhandenen Konzentrationsgradienten des Sauerstoffs innerhalb der flüssigen B_2O_3 -Zone — mehr und mehr ab. Da das parabolische Gesetz aber nur erfüllt wird, solange die Konzentrationen der wandernden Bestandteile an beiden Phasengrenzen während des ganzen Prozesses konstant bleiben⁹, müssen jetzt bei geschwindigkeitsbestimmender Diffusion des Sauerstoffs durch das

⁹ W. JAENICKE, in „Passivierungs- und Anlaufvorgänge an Metalloberfläche“, Berlin 1956.

Rutilgitter Abweichungen vom Parabelgesetz auftreten. Die Oxydationsgeschwindigkeit wird verringert und nimmt schließlich bei 900 °C einen kubischen Verlauf an. Eine weitere Verringerung der Oxydationsgeschwindigkeit wird nun mit steigender Temperatur kompensiert durch den immer stärker werdenden Verdampfungseffekt des B_2O_3 ; es stellt sich eine stationäre, konstante B_2O_3 -Schichtdicke ein. Damit ist die Konstanz der O_2 -Ionenkonzentration an der äußeren TiO_2 -Grenze gewährleistet und das Parabelgesetz wird wieder erfüllt.

Die geringere Aktivierungsenergie des parabolischen Wachstums oberhalb 950 °C von $E_p = 22,4$ kcal/mol deutet darauf hin, daß keine reine Volumendiffusion mehr vorliegt. Die Verhältnisse sind jetzt unübersichtlich, da sich die Einflüsse von Kornwachstum und B_2O_3 -Verdampfung überlagern. Rechnet man die bei der Oxydation aufgenommene Sauerstoffmenge auf die Abnahme der Schichtdicke des eingesetzten TiB_2 um, so ergibt sich, daß TiB_2 bei 900 °C etwa um den Faktor 4 langsamer verzündert als TiN . Dieser Wert wird auch von SAMSONOW und GOLUBEWA³ angegeben. Sie fanden jedoch nur parabolisches Wachstum. Der Ort der Oxydbildung liegt, wie aus dem Markenexperiment zu schließen ist, an der inneren Phasengrenze TiB_2 /Oxyd.

Die Bildung von flüssigem B_2O_3 bei der Oxydation metallischer Boride ist im wesentlichen festgelegt durch die gegenseitige Löslichkeit der Bestandteile der Oxydschicht. Das reine TiB_2 erfüllt hinsichtlich seiner Zunderbeständigkeit nicht die Bedingungen, die an einen Hochtemperaturwerkstoff gestellt werden. Das Auftreten des freien Borsäureanhydrids ergibt aber prinzipiell die Möglichkeit, durch geeignete Zusätze zum Borid, die bei der Oxydation z. B. Al_2O_3 oder Silikate ergeben, sehr dichte Überzüge, etwa vom Typ der Borosilikatgläser, zu erhalten, die auch bei hohen Temperaturen vor weiterer Oxydation schützen.

Eine formale Ableitung für das Auftreten eines kubischen Oxydationsgesetzes bei dickeren Oxydschichten wurde von J. L. MEIJERING¹⁰ gegeben im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Oxydationsvorgang des Cu_2O zu CuO . Im Temperaturbereich von 800 bis 1000 °C lassen sich auch in diesem Falle die Meßpunkte gut in Form einer kubischen Gleichung

$$y^3 = K t$$

¹⁰ J. W. MEIJERING, in „Oxidation Kinetics in the case of Ageing Oxide Films“, Bunsendiskussionstagung 1958, Bad Homburg.

darstellen. MEIJERING nimmt zur Erklärung dieser Erscheinung an, daß während des Oxydationsvorganges die „Durchlässigkeit“ der Oxydschicht für die wandernden Bestandteile sich verändert. Der Diffusionskoeffizient D möge mit wachsender Schichtdicke x des Oxyds auf den Bruchteil f des ursprünglichen Wertes absinken, d.h. für

$$f < 1 \text{ wird } K \left(\approx \frac{1}{D} \right) \longrightarrow f \cdot K.$$

Aus

$$\frac{d\xi}{dt} = K \cdot \frac{1}{\xi}$$

wird dann

$$\frac{d\xi}{dt} = K \cdot \left\{ f + (1-f) e^{-Kt} \right\} \cdot \frac{1}{\xi}.$$

Durch Integration erhält man

$$\xi^2 = 2(1-f) \cdot C \cdot \left\{ 1 - e^{-Kt} + \frac{f}{1-f} Kt \right\}.$$

Diese Gleichung liefert für Werte des Parameters $f/(1-f)$ zwischen 0,3 und 0,5 bei kubischer Auftragung nahezu eine Gerade. Das heißt, daß für eine nach dem obigen Ansatz zeitlich zunehmende „Verdichtung“ der Oxydschicht auch ein kubisches Gesetz, allerdings nur für ein bestimmtes Zeitintervall, auftreten kann. Ob dieser Mechanismus auch in unserem Falle zutrifft, können wir zunächst noch nicht übersehen. Gewisse Parallelen sind aber darin zu sehen, daß bei der Oxydation des TiB_2 zwischen 850 und 950°C durch die stetig eintretende Entmischung eine schichtdickenabhängige Veränderung innerhalb der Oxydschicht stattfindet.

¹¹ Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 807–818. Die Abbildungen 2, 16, 17, 18, 19, 20 wurden freundlicherweise vom Verlag Chemie zur Verfügung gestellt.

Polarographic Studies on the Interaction of Asparagine with Copper

By

WAHID UDDIN MALIK and ABDUL AZIZ KHAN

Department of Chemistry, Muslim University, Aligarh, India

With 3 figures

(Received 2. 12. 59)

Summary

Copper asparagine complexes were found to be reducible reversibly at the dropping mercury electrode. Studies were carried out in the pH range 7.2 to 12.04. Two asparagine molecules were found to combine with one atom of copper at $pHs \approx 11$ while for higher pH ranges only one molecule was found to combine with one atom of copper. Formation constant for the complexes at different pH values have been calculated and structures assigned. The possibility of asparagine to give a biuret reaction has been put forward.

Asparagine complexes of metal ions, *viz.*, alkaline earth cations including radium have been studied by SCHUBERT¹ employing ion exchange technique. C. TANFORD and WILLIAM S. SHORE² investigated cobalt complexes by BJERRUMS method. Very little however seems to have been done to investigate its copper complexes using electro-metric methods.

Since in our earlier work polarographic methods could be successfully employed to study the composition of copper complexes of biuret³, malonamide⁴ and serine⁵, it was thought worthwhile to

¹ JACK SCHUBERT, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 3442.

² C. TANFORD and WILLIAM S. SHORE, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 816.

³ A. AZIZ KHAN and WAHID U. MALIK, Naturwissenschaften **46** (1959) 378.

⁴ A. AZIZ KHAN and WAHID U. MALIK, Current Sci. **28** (1959) 364.

⁵ A. AZIZ KHAN and WAHID U. MALIK, J. Polarographic Society, U.K. (No. 2, 1959).

extend this technique to copper complexes of asparagine, which besides being an amino acid, possesses an amide group in the β -position and is thus expected to give reaction similar to those of biuret⁶.

Experimental

l-Asparagine (E. Merck) and copper sulphate (A. R.) were used for the preparation of solutions. Phosphate buffers⁷ (also used as supporting electrolytes) were prepared from disodium hydrogen phosphate (A. R.) and recrystallized sodium dihydrogen phosphate. Methyl red (0.001%) was used as the maximum suppressor.

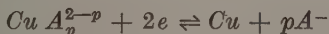
Polarographic measurements were carried out using a FISHER Electropode with the Multiflex Galvanometer (MGF2) in the external circuit. The temperature was maintained at $35 \pm 0.1^\circ$. Polarograms were taken in buffers of *pH* ranging between 7.2 and 12.04. Asparagine of concentrations 0.1 M, 0.083 M, 0.066 M, 0.05 M, and 0.033 M was used for each of the different buffers employed in these experiments. *pH* measurements were made with BECKMAN *pH* meter model G using a general utility BECKMAN glass electrode for *pH* values upto 10 and a BECKMAN *E* glass electrode for higher *pH* values.

As a whole sixty four polarograms were studied. Typical polarograms are shown in Fig. 1 and 2.

Results and Discussion

Polarograms (Fig. 1 and 2) in different *pH* media show that the reduction of the cupric asparagine complex is reversible at the dropping mercury electrode with transfer of two electrons as the values of $E_{1/2} - E_{1/4}$ (TOMES method)⁸ were found to be 0.030.

The equation for the dissociation of the copper asparagine complex can be written as



where A^- denotes the asparagine ion. The half wave potential for such a system is given by the equation⁹.

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{0.0591}{2} \log \frac{K k_a}{k_e} - p \frac{0.0591}{2} \log C_A$$

⁶ H. SCHIFF, Ann. **236** (1898) 299.

⁷ H. T. S. BRITTON, Hydrogen ions (1932) p. 223.

⁸ J. TOMES, Collect. czechoslov. chem. Commun. **9** (1937) 12, 81, 150.

⁹ I. M. KOLTHOFF and J. I. LINGANE, Polarography Vol. I (1952) p. 213.

where E_0 is the standard potential for the half reaction taking place at the electrode, p is the number of asparagine molecules combined with one atom of copper, C_A is the concentration of the amino acid, K is the equilibrium constant and k_a and k_c are proportional to the square roots of the diffusion coefficients of the metal in amalgam and the complex metal ion respectively.

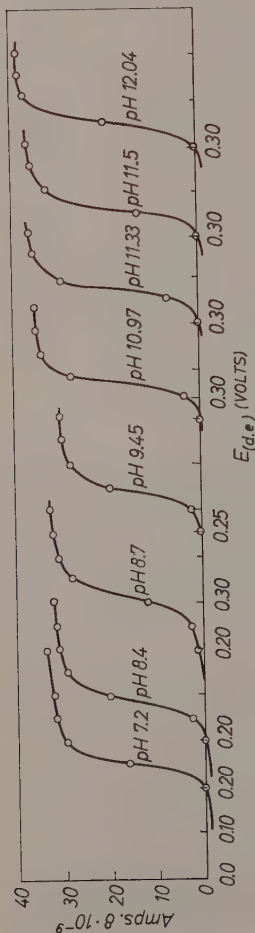


Fig. 1. Polarograms at different pH (1 division = 0.1 Volt)

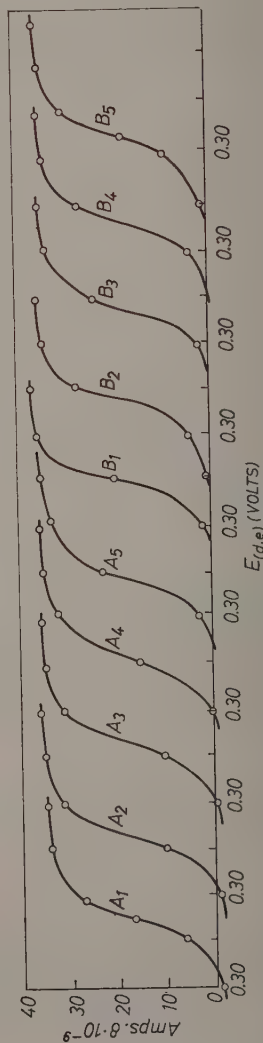


Fig. 2. Polarograms: A_1 – A_5 and B_1 – B_5 denote pH 11.77 and 10.97 for asparagine concns. 0.1 M, 0.083 M, 0.066 M, 0.05 M, 0.033 M respectively (1 division = 0.05 Volt)

On plotting a graph between $E_{1/2}$ values and $-\log$ concentration of asparagine (Fig. 3) the number of asparagine molecules combining with one atom of copper was found to be two for buffers with pH values lower than 11 and one for those of higher pH range, thereby indicating the formation of *two different complexes*.

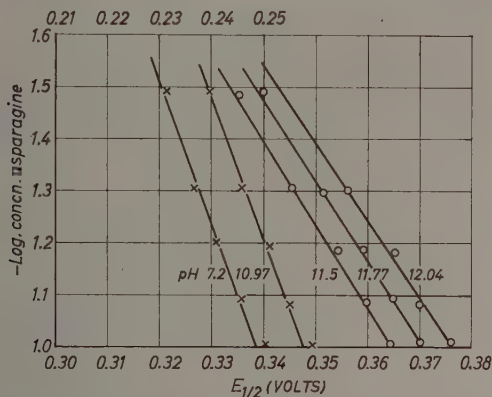


Fig. 3. Concentration function of half wave potential (Upper scale for pH 7.2, lower scale for $pH > 10$)

The formation constants of the complexes could be determined with the help of the following equations put forward by LI and DOODY¹⁰.

$$\begin{aligned} \text{i) } pK_2 - pH > 1 \quad (E_{1/2})_c - (E_{1/2})_s \\ = p \, 0.0296 (pK_2 - pH) - 0.0296 \log K_f - p \, 0.0296 \log C_A, \end{aligned}$$

where $(E_{1/2})_c$ and $(E_{1/2})_s$ are the half wave potentials for the complex ion and the simple metal ion respectively, K_2 is the second dissociation constant of the amino acid and K_f is the concentration formation constant of the complex

$$\begin{aligned} \text{ii) } pK_2 - pH < 1 \quad (E_{1/2})_c - (E_{1/2})_s \\ = p \, 0.0296 [pK_2 - p(K_2 + H^+)] - 0.0296 \log K_f - p \, 0.0296 \log C_A, \end{aligned}$$

where C_A denotes the total concentration of the amino acid—undissociated acid plus asparagine ion.

¹⁰ N. C. LI and E. DOODY, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 1891; *ibid.* **74** (1952) 4184; *ibid.* **76** (1954) 221.

The values of K_f calculated from the above equations and $E_{1/2}$ values vs. saturated calomel alectrolde at different pH are tabulated below:

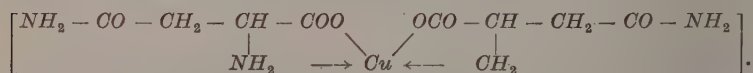
Concentration of copper sulphate: 0.002 M

Concentration of asparagine: 0.10 M

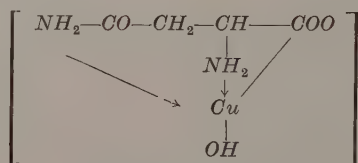
$$m^{2/3} t^{1/6} = 1.778 \text{ mg}^{2/3} \text{ sec}^{-1/2}$$

pH	7.20	—	8.40	—	8.70	—	9.10	—	9.45	—	10.97	—	11.30	—	11.5	
													—11.7	—	12.04	
$E_{1/2}$ (Volts)	0.250	—	0.290	—	0.315	—	0.330	—	0.340	—	0.345	—	0.355	—	0.365	
													—	0.375	—	0.375
pK_f	11.06	—	12.76	—	13.59	—	13.58	—	13.88	—	14.10	—	12.50	—	12.90	
													—13.60	—	13.60	

From the values of pK_f it is clear that the stability of the complex (formed below pH 11) increases with the increase in pH but when the formation of the bluish violet biuret complex sets in (pH 11.0) a sudden decrease in the value is observed. Also the pK_f values for the former reaction are similar with those for glycine and β -alanine complexes of copper as found by LI and DOODY¹⁰ and hence coordination both with the $-NH_2$ and $-COO^-$ groups should be possible in this case. The complex may be represented as



As regards the structure of the complex formed in the higher pH range it can be represented as



Here the results are in accordance with those observed for serine⁵.

Kurze Mitteilungen

Über die Jodaufnahme des Silberjodids

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 21. 4. 60)

Es ist bekannt, daß *Kupferjodid* in wägbarer Menge (über das stöchiometrische Verhältnis hinaus) Jod aufnehmen kann¹. Dabei besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Größe des äußeren Joddampfdrucks und dem Jodgehalt des *CuJ*. Gleichzeitig ist eine überwiegende Defektelektronen-Leitfähigkeit zu beobachten².

Beim *Silberjodid* ist die elektronische Überföhrungszahl selbst unter höheren Joddampfdrucken klein im Vergleich zu derjenigen der Kationen, wie sich aus der Bilanz der entsprechenden festen thermoelektrischen Ketten nach REINHOLD³ ergibt⁴. Es kann vermutet werden, daß sich die Defektelektronen-Beweglichkeit im *AgJ* größenordnungsmäßig nicht von derjenigen im *CuJ* unterscheidet, so daß die Beobachtung⁴ die Folgerung nahelegt, daß im *AgJ* auch die Defektelektronen-Dichte unter gleichen Bedingungen wesentlich geringer sein wird als im *CuJ*.

Andererseits wurde wiederholt berichtet, daß auch *AgJ* wägbare Mengen Jod aufnehmen kann. So fand SIEG⁵ nach einer nicht näher beschriebenen Joddampfbehandlung einen Gehalt von $5 \cdot 10^{-4}$ an analytisch nachweisbarem, „freiem“ Jod, welches die Bildung der

¹ K. BAEDER, Ann. Physik **29** (1909) 566; R. J. MAURER, J. chem. Physics **13** (1945) 321.

² H. DÜNWALD und C. WAGNER, Z. physik. Chem. Abt. B **22** (1933) 212; K. NAGEL und C. WAGNER, Z. physik. Chem. Abt. B **25** (1934) 41; B. H. VINE und R. J. MAURER, Z. physik. Chem. **198** (1951) 147.

³ H. REINHOLD, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39** (1933) 290.

⁴ K. WAGNER, Z. physik. Chem. Neue Folge **21** (1959) 74.

⁵ L. SIEG, Naturwissenschaften **40** (1953) 439.

hexagonalen Phase des AgJ verursachen soll. WEISS⁶ fand eine Aufnahmefähigkeit — je nach Temperatur und Dampfdruck — von $(2 \text{ bis } 10) \cdot 10^{-4}$ des AgJ -Gewichtes. Allerdings wurden beide Beobachtungen in der Weise ausgeführt, daß die Joddampfbehandlung im Zustand der α -Phase des AgJ (beständig oberhalb 146°C) erfolgte,

während die Wägungen erst nach Abkühlung der Probe bei Zimmertemperatur vorgenommen wurden. Eine eindeutige Abhängigkeit des (wägbaren) Gehalts an „überschüssigem“ Jod vom angewandten Dampfdruck scheint daher durch diese Beobachtungen noch nicht sichergestellt zu sein, da die Möglichkeit einer oberflächlichen Kondensation bei der Abkühlung nicht auszuschließen sein wird.

Zur näheren Untersuchung dieser Frage wurde eine AgJ -Probe unmittelbar in einer variablen Jodatmosphäre und unter definierten Temperaturen gewogen. Dazu diente eine Quarzfadenwaage (Abb. 1). Ein dünnes, schwach gebogenes Quarzstäbchen trug am einen Ende ein fest in Quarz eingeschmolzenes Gegengewicht, am anderen einen kleinen Quarzbügel (durch einen Quarzfaden mit ihm verbunden) als Träger für die Probe. Der Waagebalken wurde an einem 12μ dicken Quarzfaden aufgehängt, der oben an ein Glasgestell angekittet wurde. Am Waagebalken waren beide Quarzfäden angeschmolzen.

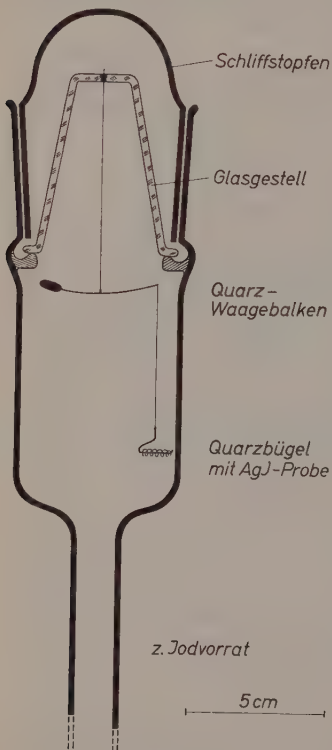


Abb. 1. Quarzfadenwaage

Die Probe wurde aus einer Silberdrahtspirale (Heraeus, 99,99%) hergestellt, die vor und nach der Jodierung gewogen wurde: Ag 142,60 mg, AgJ 310,3 mg. Daraus ergibt sich ein Gewichtsverhältnis Jod/Silber von 1,176 (berechnet 1,1765).

Die Waage wurde in ein evakuierbares Glasgefäß gebracht und dieses in einem Ofen mit zwei einander gegenüberliegenden Fenstern

⁶ K. WEISS, Dissertation. Göttingen 1956.

montiert. Die Ablesung der Waage erfolgte durch ein Fernrohr mit Okularskala. Die Nullpunktskonstanz der Waage war ausgezeichnet und die Eichung der Waage in einem weiten Bereich linear. Die Empfindlichkeitsgrenze lag bei etwa 0,03 mg. Da außer der Temperatur in dem weit herausragenden Jodvorratsgefäß während der Messung nichts verändert wurde, waren Fehlmessungen infolge thermischer Ausdehnung der Waage oder deren Halterung ausgeschlossen.

Die beiden Arme des Waagebalkens waren nicht volumenkompensiert, so daß eine Druckänderung im Gefäß infolge ungleichen Auftriebs einen Ausschlag der Waage bewirkte. Die erforderliche Korrektur wurde durch den Auftrieb in Luft geeicht.

Es wurde bei zwei Temperaturen gemessen. Im Ausgangs- und Endzustand wurde dabei jeweils das Jod im unteren Teil des Vorratsgefäßes mit Hilfe eines CO_2 -Methanol-Kühlbades kondensiert. Die Endlage der Waage entsprach stets genau der Ausgangslage; eine bleibende Gewichtsveränderung wurde nicht beobachtet.

1. *Wägung.* Probentemperatur 280°C, Joddampfdruck 120 Torr. Keine mit Sicherheit nachweisbare Gewichtszunahme. Grenze der Nachweisbarkeit 0,03 mg, d. h. die Jodaufnahme ist unter diesen Bedingungen $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ des *AgJ*-Gewichts.

2. *Wägung.* Probentemperatur 200°C, Joddampfdruck 120 Torr. Gewichtszunahme 0,09 mg; das entspricht einer Jodaufnahme von $3 \cdot 10^{-4}$ des *AgJ*-Gewichts.

Eine Kondensation von elementarem Jod auf der Probe kommt nicht in Betracht, da die Probentemperatur erheblich über der des Jodbodenkörpers lag. Die Jodaufnahme könnte aber auf einer oberflächlichen Adsorption beruhen, unter Einschluß der inneren Oberflächen der polykristallinen Probe.

Ein solcher Sachverhalt sollte sich im Charakter der Abhängigkeit äußern, den die Jodaufnahme vom Dampfdruck zeigt. Auf Grund der gefundenen Größenordnung des Effektes ist zu erwarten, daß dieser Zusammenhang mit einer etwas größer ausgeführten und damit empfindlicheren Waage gut beobachtbar sein sollte.

Eine homogene „Lösung“ des vom *AgJ* in wägbarer Menge reversibel aufgenommenen Jods erscheint unwahrscheinlich. Das Jod müßte dann in irgendeiner Weise in das *AgJ*-Gitter eingebaut werden. Ein Einbau auf normalen Anionen-Gitterplätzen (durch den das bestehende Gitter nach außen erweitert würde) scheint aber nicht

vorzuliegen, denn er würde eine elektronische Leitfähigkeit im Valenzband hervorrufen, die nach⁴ zumindest nicht in dem Maße auftritt, wie es dann zu erwarten wäre. Ein Einbau auf Zwischengitterplätzen ist aus sterischen Gründen unwahrscheinlich; auch spricht gegen eine solche Annahme die Kleinheit des Jodionen-Selbstdiffusionskoeffizienten⁷.

K. WAGENER

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich

⁷ J. NÖLTING, Z. physik. Chem. Neue Folge **19** (1959) 118.

Elektrische Leitfähigkeit fester Elektrolyte mit struktureller Fehlordnung

(Eingegangen am 2. 5. 60)

Mit 1 Abbildung im Text

Es ist bekannt, daß sich die Leitfähigkeit fester Elektrolyte, zumindest in einem begrenzten Temperaturgebiet, gut durch Exponentialfunktionen darstellen läßt, und ebenso bekannt ist die Interpretation dieser Funktionen.

Allen Überlegungen dieser Art liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die im Exponenten auftretende Größe $Q/RT \gg 1$, d. h. die Exponentialfunktion $\ll 1$ ist.

Das ist bei einigen besonders gut leitenden Elektrolyten mit struktureller Fehlordnung, wie α -AgJ und α -CuBr, nicht der Fall; hier nimmt die Größe $\exp(-Q/RT)$ sogar den Wert 0,4 an. Man kann daher in der im Nenner vernachlässigten Zustandssumme die höheren Glieder nicht neben 1 streichen. Da jede genauere Überlegung ein willkürliches, kompliziertes Modell erfordern würde, nehmen wir an, daß wir den Beitrag von Schwingungen nicht explizit zu berücksichtigen brauchen, und daß wir im wesentlichen nur zwei Lagen, wanderungsfähige und nicht wanderungsfähige Teilchen, mit der Energiedifferenz U haben. In diesem Falle wird der Bruchteil wanderungsfähiger Teilchen:

$$\alpha = \frac{\exp(-U/RT)}{1 + \exp(-U/RT)} \quad (1)$$

Statt des bekannten Ausdrucks für die Leitfähigkeit von α -AgJ

$$\sigma = 5,48 \exp(-1180/RT) \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

ergibt sich also:

$$\sigma = 9,18 \frac{\exp(-1480/RT)}{1 + \exp(-1480/RT)} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (3)$$

¹ Berechnet aus Messungen von: C. TUBANDT und E. LORENZ, Z. physik. Chem. 87 (1914) 513.

Für $\alpha\text{-CuBr}$ erhält man statt

$$\sigma = 6,5 \exp(-910/RT) \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (4)$$

$$\sigma = 12 \frac{\exp(-1300/RT)}{1 + \exp(-1300/RT)} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (5)$$

Die Energiegröße U wird also um 25% bzw. 40% größer als bisher angenommen, bleibt aber immer noch vergleichbar mit RT (maximal ~ 1650 cal). So berechnete Leitfähigkeiten von $\alpha\text{-AgJ}$ (Tab. 1 und

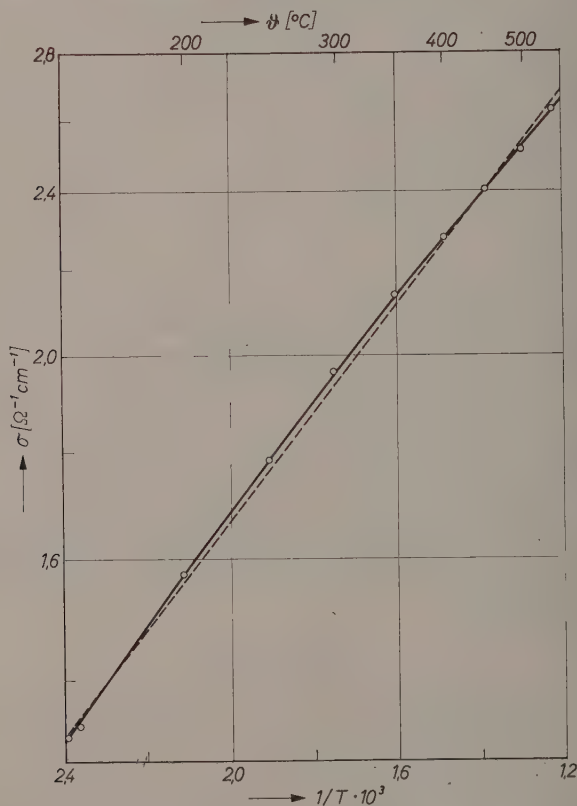


Abb. 1. Elektrische Leitfähigkeit von $\alpha\text{-AgJ}$. \circ Meßpunkt; — nach Gl. 3; --- nach Gl. 2

² Berechnet aus Messungen von: J. GEILER, Diss. Halle 1929. In der Literatur ist fast ausnahmslos die Aktivierungsenergie für $\alpha\text{-CuBr}$ um einen Faktor 10 zu groß angegeben. Es muß 0,91 kcal/Mol heißen!

Abb. 1) zeigen kaum noch die geringfügigen, jedoch systematischen Abweichungen der alten Formel gegenüber den gemessenen Werten. Es ist natürlich nicht Ziel dieser Mitteilung, eine Verbesserung um 1 bis 2% zu gewinnen (obwohl diese Abweichungen bei der großen

Tabelle 1. *Leitfähigkeit von α -AgJ*

t °C	σ gemessen	σ (Gl. 3)	σ (Gl. 2)
144,6	1,31	1,31	1,33
150	1,33	1,34	1,35
200	1,57	1,57	1,56
250	1,78	1,78	1,76
300	1,97	1,96	1,94
350	2,14	2,13	2,12
400	2,28	2,27	2,27
450	2,41	2,41	2,40
500	2,52	2,53	2,53
550	2,64	2,64	2,66

Meßgenauigkeit an einer Probe für verschiedene Temperaturen reell sein können), sondern auf die sinnvolle Interpretation der Energiegrößen in solchen Fällen hinzuweisen.

Bei den erwähnten Substanzen muß eine Korrelation der Bewegung benachbarter Teilchen vorhanden sein, worauf zurückzukommen sein wird.

W. BIERMANN und W. JOST

Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

Buchbesprechungen

Physik der Halbleiter. Von A. F. JOFFÉ. Akademie-Verlag, Berlin 1958. 400 S., 155 Abb. und 18 Tab., Preis geb. DM 35,—.

Der vorliegende Band ist die deutsche Übersetzung der 1957 in russischer Sprache erschienenen Halbleitermonographie von A. F. JOFFÉ. Er ist als Einführung in die Halbleiterphysik gedacht und besitzt in dieser Beziehung einige Ähnlichkeit mit der „Introduction to Semiconductors“ von W. C. DUNLAP. Um die Stellung der Halbleiter im Rahmen der Festkörpertheorie zu kennzeichnen, werden in zwei einleitenden Kapiteln die wesentlichsten Eigenschaften der festen Elektrolyte (Ionenleiter) und der Metalle geschildert. Erst dann folgt eine allgemeine Übersicht über die Eigenschaften der Halbleiter. Weitere Kapitel beschäftigen sich mit der Quantentheorie der Halbleiter, mit den physikalischen Erscheinungen in Halbleitern, mit Meßmethoden der charakteristischen Halbleiterparameter und mit Eigenschaften spezieller Halbleiter. Eine Übersicht über die wichtigste Literatur wurde durch die deutsche Redaktion wesentlich erweitert. Leider fehlt ein Sachverzeichnis.

Als Einführung in die Halbleiterphysik ist das Buch ausgezeichnet geeignet. Besonders besticht die Breite des behandelten Stoffes. Daß dabei wesentliche Dinge teilweise nur kurz behandelt werden konnten, schadet nicht, solange man nicht ein tieferes Verständnis der Vorgänge im Halbleiter erstrebt. Da JOFFÉ den Begriff des Halbleiters offensichtlich weiter faßt als üblich — so schreibt er in der Einleitung, daß die uns umgebende anorganische Natur fast ausnahmslos aus halbleitenden Stoffen besteht —, findet man vieles, was in anderen Lehrbüchern der Halbleiterphysik nicht erscheint. Auch der Fachmann wird vieles Neues und Interessantes finden, zumal die russische Halbleiterforschung im Vordergrund steht. Hier ist ja vieles im Westen unbekannt, teils wegen der Schwierigkeit der Literaturbeschaffung, teils wegen der spärlichen Russischkenntnisse westlicher Physiker. In mancher Hinsicht gibt das Buch keinen völlig objektiven Eindruck von den Verdiensten verschiedener Forscher an der Entwicklung der Halbleiterphysik. Der Name SHOCKLEY erscheint nur einmal, und zwar an falscher Stelle, während sonst überwiegend nur die Beiträge russischer Forscher namentlich zitiert werden. Dieser Mangel wurde an einzelnen Stellen von der deutschen Redaktion gemildert. Das Buch ist klar geschrieben und bietet auch dem Anfänger keine Verständnisschwierigkeiten. So kann der Referent hier nur wiederholen, was er an anderer Stelle über ein anderes Buch gesagt bekam: „Lesen Sie JOFFÉ, aber lesen Sie nicht nur JOFFÉ“.

O. Madelung

Halbleiterprobleme in Referaten des Halbleiterrausschusses des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften, Heidelberg 1957. Bd. IV. Von W. SCHOTTKY. Fr. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1958, 392 S., 96 Abb., Preis geb. DM 46,80.

Der vierte Band dieser bekannten Buchreihe enthält die Referate, die auf der Sitzung des Halbleiterrausschusses anlässlich der Physikertagung 1957 in Heidelberg gehalten wurden. Ähnlich wie die drei ersten Bände zeigt er wieder die glückliche Hand W. SCHOTTKYS in der Auswahl der Themen. Die Referate reichen von Fragen vorwiegend theoretischer Natur (H. HAKEN: Der heutige Stand der Exzitonenforschung) bis zu den technischen Anwendungen (J. DOSSE: Stand der Entwicklung und Anwendung von Transistoren, G. LAUTZ: Technische Ausnutzung der Thermokraft von Fastmetallen und Halbleitern), sie überspannen den gesamten Bereich der Halbleiter von den homöopolaren Halbleitern (P. HAASEN und A. SEEGER: Plastische Verformung von Halbleitern und ihr Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften) über die Photoleiter und Phosphore (M. SCHÖN: Die Kinetik der Photoleitungs- und Phosphoreszenzprozesse) bis zu den Ionenkristallen (H. D. KOSWIG und O. STRASIW: Absorptionsbanden von Störstellenelektronen in Ionengittern). Der Herausgeber selbst hat einen Beitrag über die Frage der rationellen Störstellenbezeichnung hinzugefügt. Alle Referate sind durch ausführliche Diskussionsbemerkungen ergänzt. Der Band verdient — wie seine Vorgänger — weite Verbreitung, nicht nur unter den Halbleiterphysikern, sondern auch unter denjenigen, die sich für dieses schöne Gebiet der Festkörperphysik interessieren und sich an Hand von sachlich einwandfreien Referaten darüber informieren wollen.

O. Madelung

Seith-Ruthardt, Chemische Spektralanalyse. Eine Anleitung zur Erlernung und Ausführung von Emissions-Spektralanalysen. Fünfte, neu bearbeitete Auflage. Von WALTER ROLLWAGEN. Lange & Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959. Mit 80 Abbildungen. VIII, 162 Seiten 8°. Preis DM 26,—.

Die neue Auflage behandelt nur die Emissions-Spektralanalyse. Die Absicht des Herausgebers der Reihe „Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis“, vor allem eine Sammlung von praktischen Erfahrungen zu bieten, wurde von dem Bearbeiter in verstärktem Maße beachtet. Nicht unbedingt notwendige theoretische Abschnitte, wie die Ausführungen über die Theorie der Spektrographie oder die Entstehung der Spektren, wurde gestrichen, im ganzen jedoch streng darauf geachtet, stets alle wichtigen Zusammenhänge aufzuzeigen. Die Gliederung des Stoffes in Aufgaben ist beibehalten. Der Text wurde in zwei Hauptteilen gestrafft und neu geordnet. Im ersten Teil, der theoretischen und experimentellen Vorbereitung, sind die inzwischen notwendig gewordenen Abschnitte über Gitterapparate, Filter und lichtelektrische Zellen eingefügt worden, sowie in den sehr ausführlichen und gründlich gehaltenen Anleitungen zur Handhabung der optischen Geräte Abschnitte über Lichtführung und Ausleuchtung, die eine bisherige Lücke des Buches ausfüllen. Dem zweiten, analytischen, Teil ist eine zusammenfassende Einführung in die Emissions-Spektral-

analyse vorangestellt. Qualitative und quantitative Analyse, sowie einige Spezialverfahren, werden durch zahlreiche Beispiele erläutert, die auch hier wieder von vielen wichtigen praktischen Hinweisen begleitet sind.

Trotz seiner gedrängten Form und der dadurch bedingten Unvollständigkeit hinsichtlich mancher neuerer Methoden ist das Buch für den Anfänger, aber auch für den fortgeschrittenen Spektroskopiker, eine Fundgrube praktischen Wissens und vermag bei gründlichem Studium auch ausgezeichnet in die tieferen Zusammenhänge einzuführen. Zahlreiche Abbildungen begleiten den Text, wobei besonders auf die Darstellung der neueren Geräte Gewicht gelegt wurde.

G. Holdt

Infrared Absorption Spectra (Index for 1945–1957) von H. M. HERSHENSON. XVI, 111 Seiten. Academic Press, New York 1959. Preis geb. \$ 7,00.

Ähnlich dem bewährten Werk über „Ultraviolet and Visible Spectra“ des gleichen Verfassers handelt es sich um ein Verzeichnis von Literaturstellen, nicht um die Wiedergabe von Spektren. Die Anordnung erfolgt alphabetisch nach den Substanzen. Angegeben ist der Name der Zeitschrift, der Band und die Seite, auf der das Spektrum zu finden ist. Angaben über den Aggregatzustand, das Lösungsmittel, die Temperatur der Probe oder ähnliches werden wiederum nicht gemacht.

Das Buch will ein Hilfsmittel vor allem für kleinere Infrarot-Labors sein, die keine Spektren-Sammelwerke besitzen. Daher werden außer dem Buch von DOBRINER, KATZENELLENBOGEN und JONES über Steroide nur 33 wichtige und leicht zugängliche Zeitschriften ausgewertet. Nach Ansicht des Verfassers gehört dazu das Bulletin on Narcotics, aber nicht die Neue Folge der Zeitschrift für Physikalische Chemie oder die Zeitschrift für Elektrochemie. Da z. B. auch diejenigen spektroskopischen Daten nicht berücksichtigt werden, die nur in Sammelwerken, Handbüchern, Monographien, in russischen, japanischen oder italienischen Zeitschriften nur in Tabellenform oder vor 1945 publiziert worden sind, ist das Buch weit davon entfernt, ein vollständiger infrarotspektroskopischer Substanzkatalog zu sein. Man wird es dennoch neben dem Infrarotspektrographen stehen haben.

Ernst Lippert, Stuttgart

Zur Adsorptionsisotherme organischer Moleküle und Molekülonen an Quecksilberelektroden, I

Von

W. LORENZ, F. MÜCKEL und W. MÜLLER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 10. September 1959)

Aus Kapazitätsmessungen lassen sich detaillierte Aussagen über die Adsorptionsisotherme organischer Moleküle an der Grenzfläche Quecksilber/Elektrolytlösung ableiten. In dieser und der folgenden Mitteilung werden drei Meßgrößen diskutiert:

1. die Konzentrationsabhängigkeit der Kapazitätserniedrigung beim Potential ε_m ,
2. die Konzentrationsverschiebung der Kapazitätsmaxima,
3. die Breite der Kapazitätsmaxima.

In der vorliegenden Mitteilung I wird mit Meßverfahren 1 die Adsorptionsisotherme von Aminen und Alkylammoniumionen untersucht. Bei den Neutralmolekülen zeigt sich eine mit der Molekülgröße zunehmende zweidimensionale Assoziation; bei den Molekülonen überlagern sich dieser Assoziation abstoßende Wechselwirkungen.

Untersuchungen zur Adsorptionskinetik von Alkoholen und Fettsäuren an der Grenzfläche Quecksilber/Elektrolytlösung haben unlängst gezeigt¹, daß Wechselwirkungskräfte zwischen adsorbierten Molekülen einen erheblichen Einfluß auf den Adsorptionsmechanismus haben können. Bei Neutralmolekülen verursachen anziehende Wechselwirkungskräfte eine zweidimensionale Assoziation der adsorbierten Moleküle; auf Grund der experimentellen Befunde nehmen wir an, daß in der Adsorptionsschicht ein Assoziationsgleichgewicht zwischen „monomeren“ und assoziierten Molekülen besteht; am Adsorptionsgleichgewicht sind nur die monomeren Moleküle beteiligt.

¹ W. LORENZ, (a) Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1958) 192; (b) Z. physik. Chem. Neue Folge **18** (1958) 1.

Um einen breiteren Überblick über Eigenschaften und Spezifität dieser Wechselwirkungseffekte zu erhalten, haben wir als Vorarbeit für die weitere Untersuchung des Adsorptionsmechanismus zunächst die *Adsorptionsisotherme* eingehender studiert. Die Form der Adsorptionsisotherme ist ein empfindlicher Indikator für Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle; neben der (anziehenden) Assoziationswechselwirkung interessierte uns auch die Frage, inwieweit sich im Fall adsorbierter Molekülonen abstoßende Wechselwirkungen in der Isotherme bemerkbar machen.

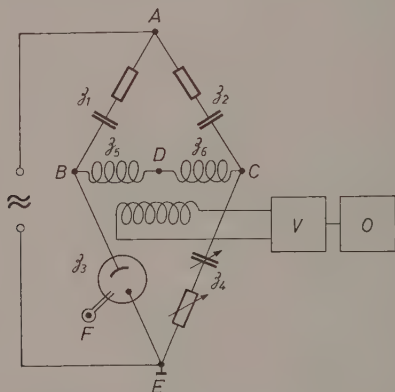


Abb. 1. Impedanzmeßbrücke. $Z_3 = \frac{1}{i\omega C_s} + R_s + R_{EI}$ = Impedanz der Meßzelle; $Z_4 = \frac{1}{i\omega C_4} + R_4$ = Abgleichimpedanz; Ankopplung des Gleichstrompolarisationskreises (niederohmig) an D-E; Messung des Elektrodenpotentials der Meßelektrode (hochohmig) an F-E; V = Selektivverstärker; O = Oszillograph; Symmetriebedingung: $Z_1 = Z_2$, $Z_5 = Z_6$; Abgleichbedingung: $Z_3 = Z_4$

Die Moleküladsorption an Quecksilberelektroden beeinflusst die Doppelschichtkapazität der Elektrode. Unsere Aufgabe besteht darin, von der unmittelbar meßbaren Kapazität zu physikalisch-chemischen Systemgrößen zu gelangen. In Verfolgung dieses Wegs haben wir solche Meßverfahren bevorzugt, bei denen die Auswertung möglichst direkt vorgenommen werden kann. Aussagen über die Bestimmungsgrößen der Adsorptionsisotherme lassen sich insbesondere aus folgenden drei Meßgrößen ableiten:

1. aus der Konzentrationsabhängigkeit der Kapazitätserniedrigung in der Mitte des Adsorptionsbereichs (Potential ε_m),

2. aus der Konzentrationsverschiebung des Potentials ε^{\max} der Kapazitätsmaxima an den Rändern des Adsorptionsbereichs,
3. aus der (geeignet definierten) Breite der Kapazitätsmaxima.

Meßverfahren 1 läßt sich zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme in der Mitte des Adsorptionsbereichs heranziehen. Die theoretischen Grundlagen dieser Bestimmung werden in Kap. I und im Anhang behandelt. Meßverfahren 2 und 3 gestattet gewisse Aussagen über die Potentialabhängigkeit der Isotherme. Hierüber wird in Mitteilung II berichtet werden.

Die genannten Meßverfahren erfordern Kapazitätsmessungen an polarisierten Elektroden. Abb. 1 zeigt die benutzte Meßbrücke, die Messungen in einem weiten Frequenzbereich gestattet und in dieser Schaltung auch zu kinetischen Untersuchungen herangezogen wurde. Sie enthält einen Differentialübertrager im Nullzweig $B-C$, der die Ankopplung eines niederohmigen Vorpolarisationskreises an $D-E$ ermöglicht. Bei Spannungseinspeisung an $D-E$ statt an $A-E$ läßt sich die Brücke als Differentialbrücke herkömmlicher Bauart betreiben².

I. Meßverfahren

Organische Moleküle werden an Quecksilberelektroden im allgemeinen nur in einem begrenzten Potentialbereich adsorbiert. Von der meßbaren Elektrodenkapazität zur Adsorptionsisotherme gelangt man unmittelbar in der *Mitte* dieses Adsorptionsbereiches. In der Mitte des Adsorptionsbereichs ist die Kapazität annähernd frequenzunabhängig³, so daß man hier frei ist von kinetischen Erscheinungen, die die Bestimmung des Adsorptionsgleichgewichts erschweren würden. Die Mitte des Adsorptionsbereichs ε_m ist gegeben durch

$$\varepsilon_m \approx \frac{1}{2} (\varepsilon^{\max}_1 + \varepsilon^{\max}_2). \quad (1)$$

Hierbei ist ε^{\max} das Potential der beiden Kapazitätsmaxima an den Rändern des Adsorptionsbereichs. Der Bedeckungsgrad θ der Elektrode mit adsorbierten Molekülen ist bei ε_m näherungsweise proportional der Kapazitätserniedrigung:

$$\theta \sim [C_0 - C(c)]_{\varepsilon \approx \varepsilon_m} \quad (2)$$

² Vgl. z. B.: MEINKE-GUNDLACH, Taschenbuch der Hochfrequenztechnik, Berlin 1956; ZINKE, Hochfrequenzmeßtechnik, Zürich 1946.

³ Vgl. MELIK-GAIKASJAN, Zhur. fiz. chim. **26** (1952) 560.

(C_0 = Kapazität in Grundlösung, $C(c)$ = Kapazität bei der Molekülkonzentration c). Die Konzentrationsabhängigkeit der Kapazitätserniedrigung ergibt unmittelbar die Adsorptionsisotherme $\theta = \theta(c; \varepsilon_m)$.

Im Anhang wird gezeigt, daß Gl.(2) thermodynamisch exakt gilt unter Voraussetzungen, die für $\varepsilon \approx \varepsilon_m$ im allgemeinen ausreichend erfüllt sind⁴. Ein Kriterium für die Anwendbarkeit von Gl.(2) ist: annähernde Konzentrationsunabhängigkeit des formal nach Gl.(1) bestimmten Potentials ε_m . In den folgenden experimentellen Beispielen ist diese Bedingung genügend erfüllt.

II. Ergebnisse

Um an Stoffen mit vergleichbarer chemischer Struktur sowohl Neutramoleküle als auch Molekulationen untersuchen zu können, haben wir als adsorbierbare Substanzen Amine und Alkylammoniumionen gewählt.

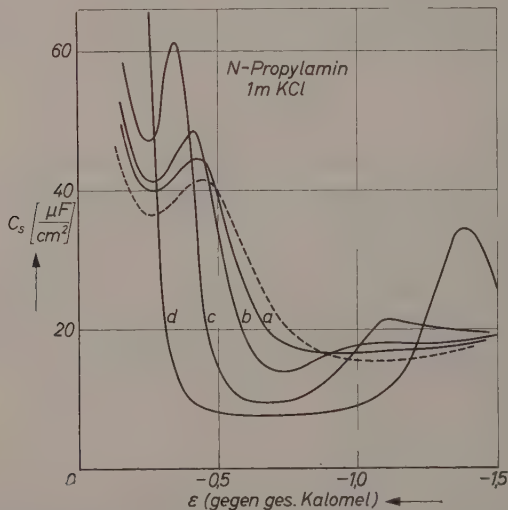


Abb. 2. Kapazitätskurven. *N*-Propylamin in 1 m KCl. ----- = Kurve des Grundelektrolyts; Kurve *a* $2,5 \cdot 10^{-5}$ Mol cm^{-3} *N*-Propylamin; *b* $5 \cdot 10^{-5}$; *c* $1 \cdot 10^{-4}$; *d* $5 \cdot 10^{-4}$

⁴ Die thermodynamische Fundierung erlaubt eine unmittelbare Kontrolle des Gültigkeitsbereichs von Gl. (2). — Nach einer abweichenden thermodynamischen Methode ist von GRAHAME [J. chem. Physics **22** (1954) 449] die Ionendoppelschicht untersucht worden.

Die Ermittlung des Bedeckungsgrades θ der Elektrode mit adsorbierten Molekülen nach Gl.(2) erfordert die Kenntnis des Potentials ε_m . In den Abb.2 bis 4 und 6 bis 8 sind typische Kapazitätskurven dargestellt, aus denen ε_m nach Gl.(1) mit genügender Genauigkeit ablesbar ist.

Die Messungen wurden bei einer Frequenz von 1,59 kHz an einer hängenden Quecksilberelektrode durchgeführt⁵. Der Zeitgang der Kapazität im Bereich 5 s bis ~ 1 min war in allen Fällen unerheblich; im allgemeinen beziehen sich die folgenden Angaben auf eine 10 s alte Oberfläche. Langsamere, teilweise diffusionsbestimmte Einstellvorgänge wurden nur vereinzelt bei Konzentrationen

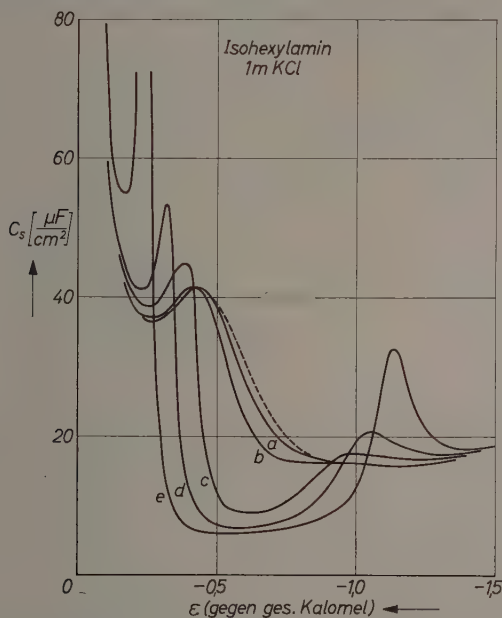


Abb. 3. Kapazitätskurven. Isohexylamin (5-Amino-2-methylpentan) in 1 m KCl. ----- = Kurve des Grundelektrolyts. Kurve a $5 \cdot 10^{-7}$ Mol cm^{-3} Isohexylamin; b $1 \cdot 10^{-6}$; c $2 \cdot 10^{-6}$; d $4 \cdot 10^{-6}$; e $1 \cdot 10^{-5}$

⁵ Das Potential ε^{\max} der Kapazitätsmaxima kann als praktisch frequenzunabhängig angesehen werden (eine je nach Konzentration und Stärke der zweidimensionalen Assoziation feststellbare Variation von ε^{\max} mit ω in der Größenordnung 1 bis 10 mV ist hier ohne Belang). Ebenso ist die Kapazität in Nähe von ε_m praktisch frequenzunabhängig. Die Meßfrequenz spielt deshalb bei der Analyse der Adsorptionsisotherme nach Gl. (1) und (2) nur eine untergeordnete Rolle.

\lesssim einige 10^{-7} Mol cm^{-3} beobachtet und entsprechend berücksichtigt (nur erforderlich bei Tetrapropylammonium bei den kleinsten Konzentrationen sowie N-Oktylalkohol: vgl. unten Tab. 1). Der Grundelektrolyt ist in allen Fällen 1 m KCl-Lösung; die im folgenden diskutierten Ergebnisse hängen von dieser Wahl des Grundelektrolyts wenig ab.

a) Neutralkmoleküle

In Abb. 2 bis 4 sind für *N*-Propylamin, Isohexylamin und Triäthylamin Kapazitätskurven bei verschiedenen Molekülkonzentrationen dargestellt. Der Verlauf der Kapazitätskurven in der Mitte des Adsorptionsbereichs zeigt in ihrer Abhängigkeit von der Molekülgröße weitgehende Analogien zu dem früher festgestellten Verhalten höherer Alkohole.

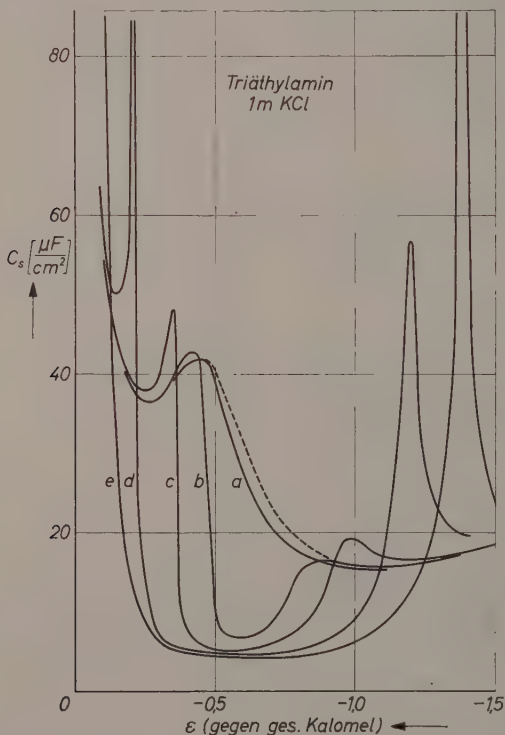


Abb. 4. Kapazitätskurven. Triäthylamin in 1 m KCl. ----- = Kurve des Grundelektrolyts. Kurve *a* $1 \cdot 10^{-6}$ Mol cm^{-3} Triäthylamin; *b* $2 \cdot 10^{-6}$; *c* $4 \cdot 10^{-6}$; *d* $2 \cdot 10^{-5}$; *e* $1 \cdot 10^{-4}$

In Abb. 5 ist für 5 verschiedene Amine die Kapazitätserniedrigung bei konstantem Elektrodenpotential $\varepsilon \approx \varepsilon_m$ gegen die Molekülkonzentration c aufgetragen. Die Ordinate $(C_0 - C)/(C_0 - C_s)$ ist unter Voraussetzung (2) gleich dem Bedeckungsgrad θ (C_s = Kapazität

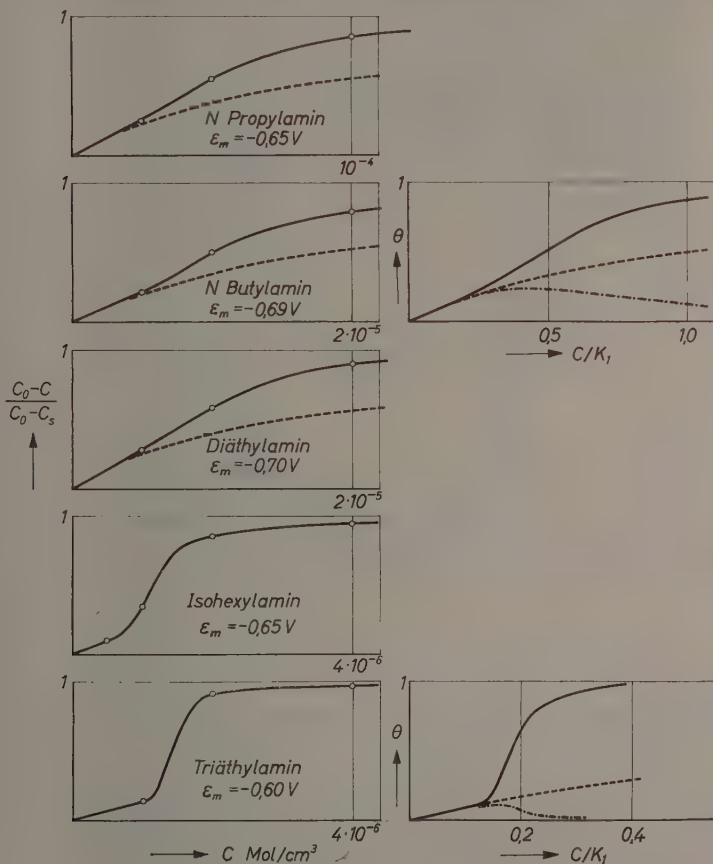


Abb. 5. Amine. Kapazitätserniedrigung gegen Konzentration der adsorbierbaren Moleküle. linke Seite: — = experimentell, ---- = der experimentellen

Anfangsneigung angepaßte LANGMUIR-Isotherme

rechte Seite: — = nach Gl. (9) berechneter Bedeckungsgrad θ .

N-Butylamin: $\nu = 5$, $K_2 = 10^{-2}$, Triäthylamin: $\nu = 8$, $K_2 = 10^{-6}$, -.-.-. = partieller Bedeckungsgrad der monomer adsorbierten Moleküle nach Gl. (7).

----- = ideale LANGMUIR-Isotherme

bei Adsorptionssättigung). Die Kurven in Abb. 5 geben daher die Adsorptionsisotherme $\theta = \theta(c)$ wieder.

Für $\varepsilon \approx \varepsilon_m$ gilt Gl. (2) im allgemeinen auf $\lesssim 10\%$ genau, in einfacheren Fällen (z. B. der LANGMUIR-Isotherme) sogar exakt. Anhaltspunkte für eventuell

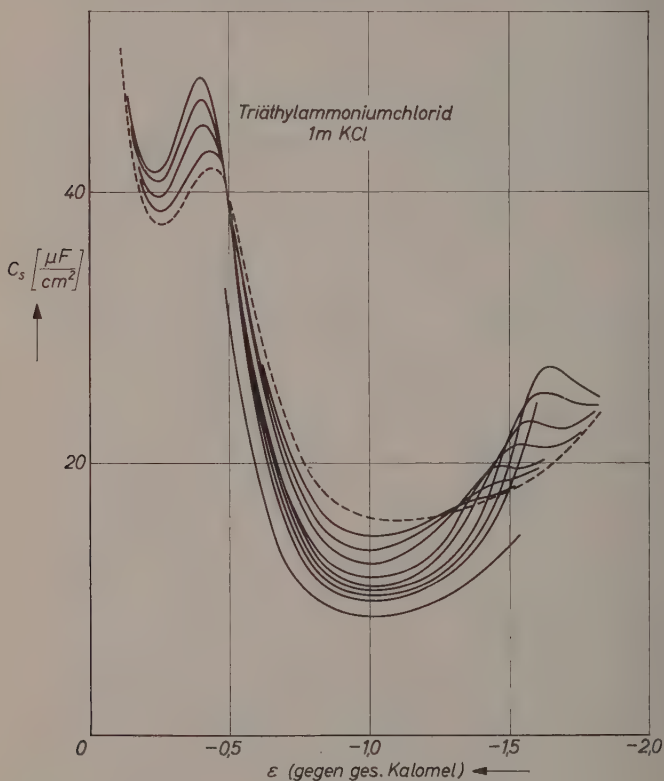


Abb. 6. Kapazitätskurven. Triäthylammoniumchlorid in 1 m KCl. ----- = Kurve des Grundelektrolyts, ausgezogene Kurven (bei $\varepsilon \sim -1V$ von oben nach unten): $2,5 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $7 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$ Mol cm^{-3} Triäthylammoniumchlorid

erforderliche Korrekturen an Gl. (2) ergeben sich aus der Diskussion im Anhang. Es zeigt sich, daß derartige Korrekturen normalerweise innerhalb der vorliegenden Auswertegenauigkeit liegen.

In Abb. 5 ist außer den experimentellen Isothermen die dem Anfangsverlauf angepaßte LANGMUIR-Isotherme gestrichelt eingetragen.

Alle experimentellen Isothermen liegen oberhalb der LANGMUIR-Isotherme; bei kleinen Molekülen sind die Abweichungen gering, bei größeren Molekülen beträchtlich. Die den experimentellen Kurven entsprechenden theoretischen Isothermen in Abb. 5 sind unter der Annahme eines zweidimensionalen Assoziationsgleichgewichtes berechnet (siehe Kap. III).

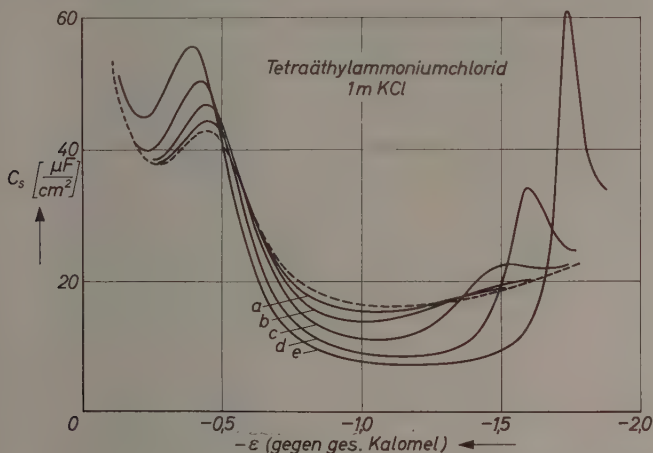


Abb. 7. Kapazitätskurven. Tetraäthylammoniumchlorid in 1 m KCl, ----- = Kurve des Grundelektrolyts. Kurve a $4 \cdot 10^{-7}$ Mol cm^{-3} Tetraäthylammoniumchlorid; b $1 \cdot 10^{-6}$; c $4 \cdot 10^{-6}$; d $2 \cdot 10^{-5}$; e $1 \cdot 10^{-4}$.

b) Molekülonen

Abb. 6 bis 8 zeigen Kapazitätskurven für Triäthylammoniumchlorid, Tetraäthylammoniumchlorid und Tetrapropylammoniumchlorid. Hierbei handelt es sich um Ionen, deren Verhalten in der Elektrodendoppelschicht von dem anorganischer oder sehr kleiner organischer Ionen stark abweicht und weitgehend dem der Neutralkmoleküle ähnelt. Wir können deshalb davon absehen, daß bei Konzentrationsänderung dieser Ionen auch die Anionenkonzentration geändert wird; wegen des großen Fremdelektrolytüberschusses ist diese Änderung vernachlässigbar. Die Konstanz des nach Gl. (1) bestimmten ϵ_m bei verschiedenen Konzentrationen ist zwar schlechter als bei Neutralkmolekülen, doch ausreichend für eine Analyse der Adsorptionsisotherme.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Kapazitätserniedrigung bei ϵ_m ist für die drei Ammoniumionen in Abb. 9 dargestellt; die Genauigkeit,

mit der die Kurven die Adsorptionsisotherme annähern, entspricht dem vorhin Gesagten. Beim kleinsten der Ammoniumionen, dem Triäthylammoniumion, liegt die Isotherme eindeutig unterhalb der LANGMUIR-Isotherme (= gestrichelte Kurve), ein Zeichen für

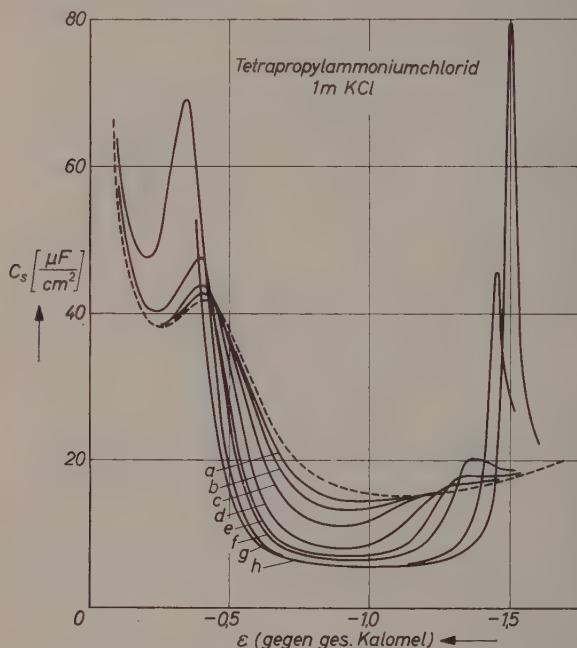


Abb. 8. Kapazitätskurven. Tetrapropylammoniumchlorid in 1 m *KCl*. ----- = Kurve des Grundelektrolyts. Kurve *a* $2,5 \cdot 10^{-8}$ Mol cm^{-3} Tetrapropylammoniumchlorid; *b* $5 \cdot 10^{-8}$; *c* $1 \cdot 10^{-7}$; *d* $2,5 \cdot 10^{-7}$; *e* $5 \cdot 10^{-7}$; *f* $1 \cdot 10^{-6}$; *g* $5 \cdot 10^{-6}$; *h* $1 \cdot 10^{-5}$

abstoßende Wechselwirkungen in der Adsorptionsschicht. Mit zunehmender Molekülgröße wird dieser Abstoßungseffekt offenbar kompensiert und überkompensiert durch eine Assoziation der Moleküle; beim Tetrapropylammoniumion überwiegen die anziehenden Wechselwirkungen; die Isotherme liegt oberhalb der LANGMUIR-Isotherme (Abb. 9)⁶.

⁶ Eine unabhängige Bestätigung dieser Abhängigkeit der Adsorptionsisotherme von der Molekülgröße ergibt sich aus Inhibitionsmessungen.

III. Diskussion

Die vorliegenden experimentellen Befunde über die Form der Adsorptionsisotherme führen zusammen mit früheren Ergebnissen zu folgender Vorstellung: Zwischen den adsorbierten Molekülen treten im wesentlichen zwei Arten von Wechselwirkungen auf, erstens anziehende, zweitens (auf Molekülionen beschränkte) abstoßende Wechselwirkungskräfte. Im ersten Fall, der am häufigsten vorkommt, nähert sich der Bedeckungsgrad schneller, im zweiten Fall langsamer der Sättigung als im wechselwirkungsfreien Fall, der durch die klassische LANGMUIR-Isotherme beschrieben wird. Die Untersuchung der Adsorptionskinetik an analogen Systemen hatte gezeigt, daß die anziehenden Wechselwirkungen sich in einem besonderen kinetischen Elementarvorgang, einer vom Adsorptionsschritt unterscheidbaren zweidimensionalen Assoziation äußern¹. Dies hängt offenbar zusammen mit der kurzen Reichweite der anziehenden zwischenmolekularen Kräfte. Abstoßende (coulombsche) Wechselwirkungskräfte besitzen im Gegensatz hierzu eine größere Reichweite.

Bevor wir die Ergebnisse von Kap. II im einzelnen diskutieren, wollen wir diese Vorstellung quantitativ noch etwas genauer formulieren.

a) Neutralmoleküle

Bei Neutralmolekülen haben wir es nur mit anziehenden Wechselwirkungen zu tun. Aus bereits erwähnten kinetischen Gründen müssen wir in der Adsorptionsschicht nebeneinander monomere und assoziierte Moleküle annehmen; am Adsorptionsgleichgewicht sind nur die monomer adsorbierten Moleküle beteiligt¹.

Wir nehmen vereinfachend nur einen einzigen (mittleren) Assoziationsgrad ν (≥ 1) an, und bezeichnen den auf die Gesamtoberfläche bezogenen Bedeckungs-

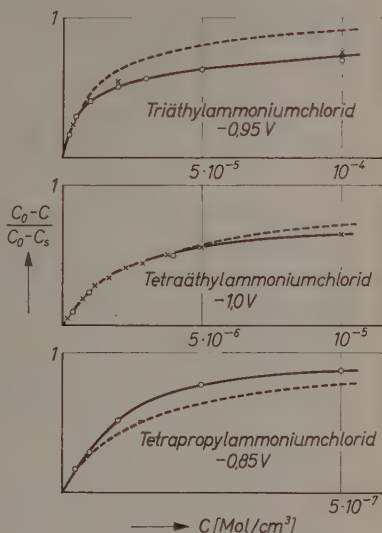


Abb. 9. Ammoniumionen. Kapazitätserniedrigung gegen Konzentration der adsorbierbaren Moleküle. — = experimentell, - - - - = der experimentellen Anfangsneigung angepaßte LANGMUIR-Isotherme

grad der monomer adsorbierten Moleküle mit θ_1 , den der assoziierten Moleküle mit θ_2 . Weiterhin führen wir einen „aktiven Bedeckungsgrad“ a_1 der monomeren Moleküle ein, der definiert ist als Bedeckungsgrad, bezogen auf die vom Assoziat unbesetzte Oberfläche:

$$a_1 = \frac{\theta_1}{1 - \theta_2}. \quad (3)$$

Für das Adsorptionsgleichgewicht gilt dann:

$$k_a (1 - a_1) c - k_d a_1 = 0 \quad (4)$$

(c = Konzentration der adsorbierbaren Moleküle in Lösung). Für das zwei-dimensionale Assoziationsgleichgewicht setzen wir

$$k_{ass} (1 - a_2) a_1^\nu - k_{diss} a_2 = 0 \quad (5)$$

mit $a_2 = \theta_2$. Führt man den LANGMUIRSchen Adsorptionskoeffizienten

$$k_d/k_a = K_1 \quad (6a)$$

und den „Assoziationskoeffizienten“

$$k_{diss}/k_{ass} = K_2 \quad (6b)$$

ein, so erhält man aus Gl.n. (3) bis (5):

$$\theta_1 = \frac{K_2 \left(1 + \frac{K_1}{c}\right)^{\nu-1}}{K_2 \left(1 + \frac{K_1}{c}\right)^\nu + 1}, \quad (7)$$

$$\theta_2 = \frac{1}{K_2 \left(1 + \frac{K_1}{c}\right)^\nu + 1}, \quad (8)$$

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 = \frac{K_2 \left(1 + \frac{K_1}{c}\right)^{\nu-1} + 1}{K_2 \left(1 + \frac{K_1}{c}\right)^\nu + 1}. \quad (9)$$

Der Bedeckungsgrad der monomer adsorbierten Moleküle und der Gesamtbedeckungsgrad in Abb. 5b ist nach Gl. (7) bzw. (9) berechnet. Der Vergleich mit entsprechenden experimentellen Isothermen (Abb. 5) zeigt in Anbetracht der theoretischen Vereinfachungen gute Übereinstimmung. Für ν ergibt sich bei *N*-Butylamin $\nu \sim 5$, bei Triäthylamin $\nu \sim 8$. Diese den experimentellen Kurven angepaßten Werte hängen naturgemäß von dem Ansatz Gl. (5) ab; sie dürften dem wahren mittleren Assoziationsgrad in der Adsorptionsschicht nahekommen. Gl. (9) ergibt um so schärfere Assoziationswendepunkte in der Isotherme, je kleiner der Assoziationskoeffizient K_2 und je größer der mittlere Assoziationsgrad ν ist. Ansatz Gl. (5) führt in Verbindung mit Gl. (3) bei genügend kleinem K_2 zu einem Maximum von θ_1 bei mittlerem Gesamtbedeckungsgrad.

b) Molekülonen

Bei kleinen Molekülonen überwiegen abstoßende Wechselwirkungen; die Isotherme liegt unterhalb der LANGMUIR-Isotherme. Dieser Fall läßt sich versuchsweise beschreiben durch eine mit dem Bedeckungsgrad θ abnehmende Adsorptionskonstante k_a und zunehmende Desorptionskonstante k_d . Bei Ansatz einer exponentiellen Abhängigkeit wird

$$K_1 = K_1^0 \exp \beta \theta. \quad (10)$$

Beim Triäthylammoniumion (Abb. 9) würde sich unter Annahme einer reinen LANGMUIR-Isotherme ($K_2 \rightarrow \infty$) $\beta \approx 1$ ergeben. Bei großen Molekülonen sind dagegen die Assoziationskräfte wirksamer als die Abstoßung; die Isotherme liegt über der LANGMUIR-Isotherme (vgl. Abb. 9). Dieses Verhalten läßt sich sinngemäß beschreiben durch eine Kombination von Gl. (9) und (10). Die Isotherme des Tetrapropylammoniumions (Abb. 9) wird z. B. gut beschrieben durch $\beta \sim 1$ und $\nu \sim 3$. Durch Überlagerung anziehender und abstoßender Wechselwirkungen mit verschiedenem Abstandsgesetz läßt sich das Verhalten größerer Molekülonen danach qualitativ verstehen.

c) Adsorptionsisotherme und Molekülgröße

Die an der Adsorptionsisotherme erkennbaren Wechselwirkungseffekte hängen in erster Linie von der Molekülgröße ab. Zur Kennzeichnung dieser Abhängigkeit wollen wir zwei unmittelbar zugängliche Meßgrößen explizit diskutieren: erstens den LANGMUIRSchen Adsorptionskoeffizienten K_1^0 (bzw. K_1), der sich experimentell aus der Anfangsneigung der Isotherme ergibt (K_1 ist gleich der Konzentration c , bei der die LANGMUIR-Isotherme die Ordinate $\theta = 1/2$ schneidet); zweitens einen Koeffizienten K^* , der definiert ist als diejenige Konzentration, bei der die experimentelle Isotherme die Ordinate $\theta = 1/2$ schneidet. K^* hängt nach Gl. (9) von K_1 , K_2 und ν ab; für $K_1/K^* > 2$ gilt annähernd

$$K^* \approx K_1 \cdot K_2^{\frac{1}{\nu}}. \quad (11)$$

Weiterhin diskutieren wir die Größe

$$S = \log K_1 - \log K^*, \quad (12)$$

die mit Gl. (11) annähernd gleich

$$S \approx -\frac{1}{\nu} \log K_2 \quad (13)$$

ist.

In Tab. 1 sind für $\varepsilon \approx \varepsilon_m$ die K_1 -, K^* - und S -Werte für die untersuchten Amine und Alkylammoniumionen zusammengestellt. In die Tabelle sind auch die entsprechenden Daten einiger Fettsäuren und Alkohole mit aufgenommen.

Tabelle 1

Adsorbierte Substanz	ε_m [V gegen ges. Kalomel]	$\log K_1$ Mol cm ⁻³	$\log K^*$ Mol cm ⁻³	S	
1. Amine					
N-Propylamin	C_3	-0,6 ₅	-4,0 ₅	-4,3	0,2 ₅
N-Butylamin	C_4	-0,6 ₉	-4,6 ₅	-5,0	0,3 ₅
Diäthylamin	C_4	-0,7 ₀	-4,8 ₅	-5,1 ₅	0,3
Isohexylamin	C_6	-0,6 ₅	-5,2	-5,9	0,7
Triäthylamin	C_6	-0,6 ₀	-5,1	-5,8 ₅	0,7 ₅
2. Alkylammoniumionen					
		(log K_1^0)			
Triäthylammonium	C_6	-0,9 ₅	-4,8 ₅	-4,6 ₅	-0,2
Tetraäthylammonium	C_8	-1,0	-5,5	-5,5	0,0
Tetrapropyl- ammonium	C_{12}	-0,8 ₅	-6,8	-7,0	0,2
3. Verschiedenes					
N-Propylalkohol a)	C_3	-0,6 ₆	-3,8 ₅	-4,0	0,1 ₅
N-Buttersäure b)	C_4	-0,6 ₂	-4,3	-4,5	0,2
N-Hexylalkohol a)	C_6	-0,6 ₂	-5,5	-6,1 ₅	0,6 ₅
N-Oktylalkohol c)	C_8	-0,5 ₅	-6,7 d)	-7,5 d)	0,8 d)

a) nach ^{1b}, b) nach ^{1a}, c) unveröffentlicht, d) z. T. langsame Gleichgewichtseinstellung.

Bei allen Substanzgruppen zeigt sich eine Abnahme von K^* mit zunehmender Molekülgröße (gleichbedeutend mit stärkerer Adsorbierbarkeit: TRAUBESche Regel). Darüber hinaus zeigt sich eine gleichsinnige Abnahme des Adsorptionskoeffizienten K_1 und eine Zunahme der Größe S , die die zweidimensionale Wechselwirkung kennzeichnet; bei $S > 0,3$ bis 0,4 sind die Abweichungen von der LANGMUIR-Isotherme beträchtlich.

Betrachten wir zunächst die Neutramoleküle (Punkt 1 und 3 der Tabelle), so zeigen sich bei Aminen, Alkoholen, Fettsäuren bei gleicher Molekülgröße nur sehr geringe Differenzen in K_1 und S . Sowohl die Adsorptionskräfte als auch die Assoziationswechselwirkungen der adsorbierten Moleküle sind bei den untersuchten homologen Reihen demnach in erster Linie abhängig von der Molekülgröße, weniger von den verschiedenartigen funktionellen Gruppen.

Die Ammoniumionen zeigen gegenüber gleichgroßen Aminen ein etwas erhöhtes K_1 . Wesentlich stärkere Abweichungen gegenüber dem Verhalten der Neutralkmoleküle, bei kleineren Molekülionen sogar dem Vorzeichen nach, sind an der Größe S festzustellen und in dem bereits diskutierten Sinne zu deuten.

Alle in dieser Mitteilung behandelten Versuchsergebnisse beziehen sich auf die Mitte des Adsorptionsbereichs ($\varepsilon \approx \varepsilon_m$; $\partial\theta/\partial\varepsilon \sim 0$). Die Potentialabhängigkeit der die Isotherme bestimmenden Koeffizienten wird in Teil II diskutiert.

ANHANG

Zusammenhang zwischen Doppelschichtkapazität und Molekül-Bedeckungsgrad

Im folgenden wird untersucht, unter welchen Voraussetzungen ein linearer Zusammenhang zwischen Doppelschichtkapazität C und Adsorptionsflächendichte Γ bzw. Bedeckungsgrad $\theta = \Gamma/\Gamma_m$ der Elektrode mit adsorbierten Molekülen besteht.

Eine thermodynamisch exakte Beziehung zwischen der Ladung q der Elektrode und der Adsorptionsflächendichte Γ einer gelösten Substanz liefert die GIBBSsche Adsorptionsgleichung. Betrachtet man das Elektrodenpotential ε und das chemische Potential $\mu \sim RT \ln c$ der adsorbierbaren Moleküle in Lösung als einzige unabhängige Variable, so folgt aus der GIBBSschen Adsorptionsgleichung durch Anwendung des SCHWARZschen Satzes

$$\frac{\partial q}{\partial \mu} = \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} \text{ oder } \frac{\partial C}{\partial \mu} = \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \varepsilon^2} \quad (14)$$

(im Fall einer frequenzabhängigen Kapazität ist hierbei für C der Wert für $\omega \rightarrow 0$ einzusetzen). Zur weiteren Diskussion führt man zweckmäßigerweise eine Funktion g ein:

$$g = \frac{\partial \Gamma / \partial \varepsilon}{\partial \Gamma / \partial \mu} \quad (15)$$

Mit Gl. (15) erhält man aus Gl. (14):

$$(C_0 - C)_\varepsilon = - \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \int g \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial \mu} d\mu. \quad (16)$$

Hieraus lassen sich sofort zwei Bedingungen für die Gültigkeit einer linearen Beziehung zwischen C und Γ ableiten; die Bedingungen lauten

$$g = g(\varepsilon \text{ allein}); \quad g = 0. \quad (17a,b)$$

Mit Gl. (17) wird

$$(C_0 - C)_\varepsilon = - (\partial g / \partial \varepsilon) \cdot \Gamma. \quad (18)$$

Für die in Kap. III diskutierte Isotherme (9), die mit $K_2 \rightarrow \infty$ die LANGMUIR-Isotherme als Grenzfall enthält, ergibt die Anwendung der eben formu-

lierten Gültigkeitsbedingungen folgendes: Betrachtet man K_1 und K_2 als potentialabhängig⁷, so ist nach Gl. (15)

$$g = -RT \left[\frac{\partial \ln K_1(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} + \frac{1}{\nu} \frac{\partial \ln K_2(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \cdot h(c, \varepsilon) \right], \quad (19)$$

worin h ein Faktor der Größenordnung 1 ist. Wegen $h = h(c)$ ist Bedingung (17a) nur für $\partial K_2 / \partial \varepsilon \equiv 0$ exakt erfüllt. Bedingung (17b) gilt annähernd beim Maximum des Bedeckungsgrades: $\partial \theta / \partial \varepsilon \sim 0$.

Abweichungen von der Linearität (18) können von der ungenauen Erfüllung der Bedingung (17a) oder (17b) herrühren. (17a) gilt bei potentialabhängigem K_2 nicht genau. In diesem Fall erhält man aus Gl. (16) durch partielle Integrationen unter Voraussetzung (17b)

$$(C_0 - C)_{\varepsilon_m} = RT \Gamma_m \left[\frac{\partial^2 \ln K_1}{\partial \varepsilon^2} + \frac{1}{\nu} \frac{\partial^2 \ln K_2}{\partial \varepsilon^2} \left(h - \frac{1}{\theta} \int_0^c \frac{\partial h}{\partial c} \cdot \theta \, dc \right) \right] \cdot \theta. \quad (20)$$

Die numerische Ausrechnung zeigt, daß die Klammer $(h - \dots)$ gleichsinnig mit θ zwischen 0 und 1 variiert. Die dadurch bedingten Abweichungen von der Linearität lassen selbst in Extremfällen die qualitative Form der Isotherme un geändert. Tatsächlich zeigt die Untersuchung der Potentialabhängigkeit der Isotherme, daß die Assoziation in den einfachsten Fällen nur wenig vom Potential abhängt.

Bedingung (17b) ist im allgemeinen in einem etwa 0,1 V breiten Intervall um ε_m hinreichend erfüllt. Wir wollen das an einem vereinfachten Beispiel demonstrieren und betrachten dazu die einfache LANGMUIR-Isotherme, deren Potentialabhängigkeit in erster Näherung durch folgende (auch physikalisch grob interpretierbare) Interpolationsformel beschreibbar ist:

$$K_1 = K_1^m \exp a (\varepsilon - \varepsilon_m)^2.$$

Aus Gl. (16) erhält man damit

$$(C_0 - C)_\varepsilon = 2a RT \Gamma_m [\theta - 2a (\varepsilon - \varepsilon_m)^2 \cdot \theta (1 - \theta)]. \quad (21)$$

Der Faktor a liegt in allen hier interessierenden Fällen bei 10 V^{-2} . Für $|\varepsilon - \varepsilon_m| < 0,1 \text{ V}$ ist daher die Nichtlinearität in θ vernachlässigbar⁸. Ähnliches gilt bei Berücksichtigung der zweidimensionalen Assoziation ($K_2 \neq \infty$).

Die Breite des Potentialintervalls, in dem annähernd eine lineare Beziehung zwischen C und θ besteht, entspricht etwa der Genauigkeit, mit der das Extremum von θ experimentell zugänglich ist. Das formal durch Gl. (1) definierte Potential ε_m zeigt in den meisten Fällen nur eine geringe Konzentrationsabhängigkeit ($\lesssim 50 \text{ mV}$). Das weist darauf hin, daß bei ε_m , annähernd unabhängig von der Moleküllkonzentration, $\partial \theta / \partial \varepsilon \sim 0$ bzw. $g \sim 0$ ist.

⁷ Im allgemeineren Fall, daß K_1 , K_2 und ν potentialabhängig sind, ergeben sich ähnliche Folgerungen. Gl. (18) stellt insbesondere dann eine gute Näherung dar, wenn $\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\ln K_2 \frac{1}{\nu} \right) \sim 0$ ist.

⁸ Gl. (21) gibt die Kapazitätserniedrigung bei ε_m absolut bis auf einen Faktor $\sim 1,3$ richtig wieder. Dem dürfte etwa die Genauigkeit dieser Abschätzung entsprechen.

Zur Adsorptionsisotherme organischer Moleküle und Molekülonen an Quecksilberelektroden, II

Von

W. LORENZ und W. MÜLLER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 26. Februar 1960)

In der vorliegenden Mitteilung II¹ über die Moleküladsorptionsisotherme an Quecksilberelektroden wird die Konzentrationsverschiebung und die Breite der Kapazitätsmaxima an den Rändern des Adsorptionsbereichs untersucht. Der Vergleich beider Größen läßt Rückschlüsse auf die Potentialabhängigkeit der Adsorption und der zweidimensionalen Wechselwirkungen zu. Die experimentelle Untersuchung zeigt, daß vorwiegend der Adsorptionsschritt potentialabhängig ist.

Der Einfluß des Grundlektrolyts auf die Moleküladsorption wird am Beispiel des tert. Amylalkohols näher untersucht.

Die Moleküladsorption an Quecksilberelektroden beeinflusst in charakteristischer Weise die Elektrodenkapazität. In der ersten¹ und in der vorliegenden zweiten Mitteilung wird die Frage untersucht, inwieweit sich aus Kapazitätsmessungen Schlüsse auf die Moleküladsorptionsisotherme ziehen lassen. Wir betrachten hierzu einige direkt meßbare Kapazitätsgrößen:

1. die Kapazitätserniedrigung in der Mitte des Adsorptionsbereichs in Abhängigkeit von der Molekülkonzentration,
2. die Konzentrationsverschiebung und
3. die Breite der Kapazitätsmaxima an den Rändern des Adsorptionsbereichs.

In I sind die Voraussetzungen diskutiert worden, unter denen sich aus der Kapazitätserniedrigung Schlüsse auf die Form der Adsorptionsisotherme ziehen lassen; eine größere Zahl von Substanzen ist

¹ Mitteilung I: W. LORENZ, F. MÖCKEL und W. MÜLLER, Z. physik. Chem. Neue Folge 25 (1960) 145; im folgenden mit I bezeichnet.

nach dieser Methode bereits untersucht worden. Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die Kapazitätsmaxima an den Rändern des Adsorptionsbereichs zu analysieren. Hierbei interessiert vor allem die Frage, inwieweit aus einer Analyse der Kapazitätsmaxima Folgerungen auf die bisher weitgehend unzugängliche Potentialabhängigkeit² der Moleküladsorptionsisotherme gezogen werden können.

Die Möglichkeit, aus den Eigenschaften der Kapazitätsmaxima auf die Potentialabhängigkeit der Moleküladsorptionsisotherme zu schließen, beruht auf folgendem: Innerhalb eines Kapazitätsmaximums ändert sich der Bedeckungsgrad θ der Elektrode jeweils etwa in gleichem Maße ($\theta \simeq 0,1$ bis $\sim 0,9$). Das Potential ε^{\max} der Maxima verschiebt sich mit der Molekülkonzentration c . Hierdurch ist es möglich, die Kapazitätsmaxima bei verschiedenen Elektrodenpotentialen auszumessen; die Theorie zeigt, daß vor allem die oben unter 2. und 3. genannte Konzentrationsverschiebung von ε^{\max} und die Breite der Maxima für eine Auswertung in Frage kommen.

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Meßverfahren setzt die folgende Untersuchung von vornherein eine spezielle Adsorptionsisotherme voraus; als solche benutzen wir im folgenden die in I für Neutralmoleküle begründete Isotherme

$$\theta = \frac{K_2 \left(1 + \frac{K_1}{c}\right)^{\nu-1} + 1}{K_2 \left(1 + \frac{K_1}{c}\right)^{\nu} + 1} \quad (1)$$

Gl.(1) enthält drei Konstanten: den Adsorptionskoeffizienten K_1 , den zweidimensionalen Assoziationskoeffizienten K_2 und den mittleren Assoziationsgrad ν . K_1 kennzeichnet das Adsorptionsgleichgewicht zwischen Lösungsmolekülen und monomer adsorbierten Molekülen, K_2 das Gleichgewicht der zweidimensionalen Assoziation, die in Vereinfachung als Reaktionsschritt ν . Ordnung vorausgesetzt wird. Gl.(1) enthält mit $K_2 \rightarrow \infty$ die LANGMUIR-Isotherme als Grenzfall.

Im Anhang wird gezeigt, daß die Konzentrationsverschiebung $\partial \varepsilon^{\max} / \partial \log c$ und die Breite $\Delta \varepsilon$ der Kapazitätsmaxima unter gewissen Voraussetzungen vorwiegend durch die Potentialabhängigkeit der

² Die Moleküladsorption an Elektroden hängt außer von der Molekülkonzentration in Lösung noch von einem elektrischen Parameter der Phasengrenze ab. Hierfür erweist sich in den meisten bisher untersuchten Fällen das Elektrodenpotential als geeignet.

drei Konstanten K_1 , K_2 und ν der Adsorptionsisotherme bestimmt wird. Für die anschließende experimentelle Diskussion können wir uns auf den einfachsten Fall beschränken:

$$K_1 = K_1(\varepsilon); K_2 \text{ und } \nu \text{ potentialunabhängig.} \quad (2)$$

Mit (2) und

$$\frac{\partial \ln K_1}{\partial \varepsilon} \equiv \Phi,$$

$\Delta \varepsilon_{1/2}$ = „Halbwertsbreite“ = Breite des Kapazitätsmaximums in halber Höhe,

$\Delta \varepsilon_{3/4}$ = „ $3/4$ -Breite“ = Breite des Kapazitätsmaximums in $3/4$ -Höhe

ergeben sich folgende Beziehungen (siehe Anhang):

	Grenzfall LANGMUIR-Isotherme	Grenzfall starke Assoziation ($\nu \gg 1$)	
$2,3 \cdot \left \frac{\partial \log c}{\partial \varepsilon_{\max}} \right $	$= \Phi$	$= \Phi$	(3)
$\left. \begin{array}{l} 3,54 \\ \Delta \varepsilon_{1/2} \\ 2,20 \\ \Delta \varepsilon_{3/4} \end{array} \right\}$	$= \Phi$	$= \nu \cdot \Phi$	(4)
$\left. \begin{array}{l} 1,54 \cdot \left \frac{\partial \varepsilon_{\max}}{\partial \log c} \right \\ \Delta \varepsilon_{1/2} \\ 0,96 \cdot \left \frac{\partial \varepsilon_{\max}}{\partial \log c} \right \\ \Delta \varepsilon_{3/4} \end{array} \right\}$	$= 1$	$= \nu$	(5)

Aus Gl.(3) geht hervor, daß sich die zwei angeführten Grenzfälle (verschwindende und starke zweidimensionale Wechselwirkung) in der Konzentrationsverschiebung der Kapazitätsmaxima praktisch nicht unterscheiden. Hinsichtlich der Maximabreite bestehen hingegen beträchtliche Differenzen [Gl.(4)]. Eine Kombination beider Meßgrößen nach Gl.(5) ergibt einen Zahlenwert für den mittleren Assoziationsgrad ν , der sich bei verschiedenen Elektrodenpotentialen ermitteln läßt.

Die Anwendung von Gl.(3) bis (5) unterliegt einigen Einschränkungen. Gl.(4) und damit Gl.(5) gilt für die Frequenz $\omega \rightarrow 0$ (siehe

Anhang). Die Auswahl der im folgenden untersuchten Moleküle erfolgte nach dem Gesichtspunkt, daß schon bei möglichst hohen Frequenzen (1 bis 0,1 kHz) eine annähernde Adsorptionsgleichgewichtseinstellung vorliegt. Da die Adsorptionsgleichgewichtseinstellung bei kleinen Frequenzen meist diffusionsbestimmt ist, sind hierfür genügend große Molekülkonzentrationen bzw. Löslichkeiten erforderlich. Da uns vor allem der Grenzfall $\nu \gg 1$ interessiert, untersuchten wir einige C_5 - und C_6 -Moleküle, bei denen einerseits die Löslichkeit noch hinreichend groß, andererseits die zweidimensionale Assoziation schon ausreichend stark ist.

Zur Kontrolle der Adsorptionsgleichgewichtseinstellung haben wir Kapazitätskurven integriert. Sind ε_1 und ε_2 zwei Potentiale auf beiden Seiten außerhalb des Moleküladsorptionsbereichs, so muß die Differenz der Elektrodenladungen bei beiden Potentialen

$$q(\varepsilon_2) - q(\varepsilon_1) = \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} C(\omega \rightarrow 0) d\varepsilon \quad (6)$$

unabhängig von einer An- oder Abwesenheit adsorbierter Moleküle sein; die Integration über Kapazitätskurven mit und ohne Moleküladsorption muß den gleichen Wert ergeben.

Wie schon erwähnt, setzt die vorliegende Untersuchung von vornherein eine spezielle Adsorptionsisotherme voraus. Eine nähere Betrachtung zeigt, daß bei vorsichtiger Interpretation hierin keine prinzipielle Einschränkung liegt. Faßt man die in Ansatz gebrachte Isotherme als empirische Beschreibung experimenteller Befunde auf, so ist anzunehmen, daß die experimentelle Analyse der mathematischen Folgerungen aus dieser Isotherme zu adäquaten Ergebnissen führt. Unter diesem Gesichtspunkt sind die theoretischen Vereinfachungen der Isotherme (1) nicht schwerwiegend³. Dies gilt zumindest für die negative Potentialflanke des Adsorptionsbereichs. Auf der positiven Flanke hängen die Eigenschaften der Kapazitätsmaxima stark vom Grundlektrolyt-Anion ab; dies weist auf Komplikationen hin, so daß in diesem Fall die Ergebnisse vorerst mehr qualitativen Charakter haben.

Die Analyse der Kapazitätsmaxima führt auch bei Molekülionen zu sinnvollen, zunächst qualitativen Ergebnissen.

³ Gl. (1) enthält insbesondere vereinfachende Annahmen über die zweidimensionalen Wechselwirkungen. Die Assoziation der adsorbierten Moleküle zu größeren Komplexen dürfte in Wirklichkeit in mehreren Schritten vor sich gehen; der mittlere Assoziationsgrad ν sollte vom Bedeckungsgrad abhängen und im Bereich eines Kapazitätsmaximums von außen nach innen zunehmen.

Ergebnisse

Nach dem Vorgang von I ist in Abb. 1 für tertiären Amylalkohol das Maximapotentiale ε^{\max} und das Potential ε_m gegen die Molekülkonzentration c für drei verschiedene Grundelektrolyte (jeweils 1 m

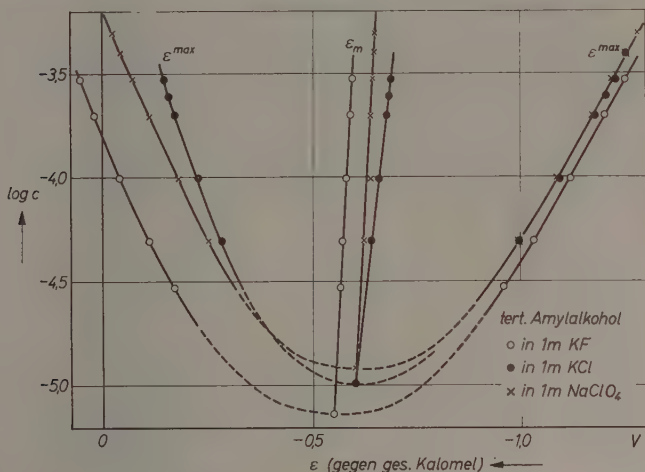


Abb. 1. ε^{\max} und $\varepsilon_m = \frac{1}{2} (\varepsilon_1^{\max} + \varepsilon_2^{\max})$ in Abhängigkeit von der Molekülkonzentration

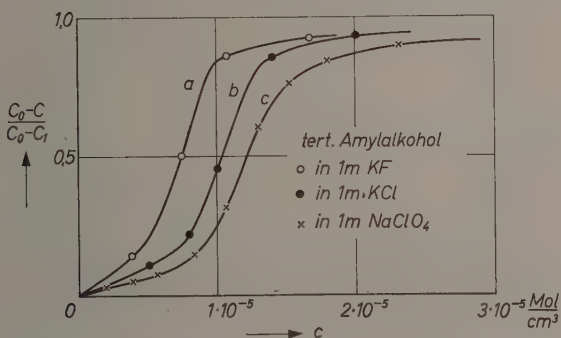


Abb. 2. Kapazitätserniedrigung bei ε_m (Adsorptionsisotherme)

KF, KCl, NaClO₄) aufgetragen. Die Differenz zwischen den verschiedenen Grundlösungen ist auf der negativen Potentialflanke gering, auf der positiven Flanke mäßig. ε_m ist in allen Fällen nur wenig konzentrationsabhängig, so daß man annehmen darf, daß hier

$\partial\theta/\partial\varepsilon \sim 0$ ist. Dies ist eine Voraussetzung dafür, daß die Kapazitätserniedrigung proportional dem Molekülbedeckungsgrad θ ist (siehe I). Abb. 2 zeigt die Kapazitätserniedrigung bei ε_m in Abhängigkeit von c .

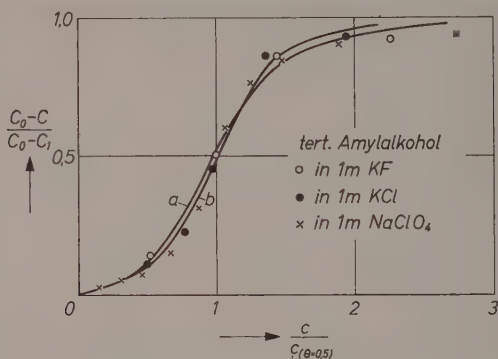


Abb. 3. Adsorptionsisotherme von tert. Amylalkohol nach Abb. 2 in reduziertem Maßstab

Grundlösung	K_1 [Mol cm ⁻³]	Kurven a und b nach Gl. (1) berechnet		
○ 1 m KF	$4,2 \cdot 10^{-5}$	Kurve	ν	K_2
● 1 m KCl	$5,9 \cdot 10^{-5}$	a	5	10^{-4}
× 1 m NaClO ₄	$7,0 \cdot 10^{-5}$	b	6	10^{-5}

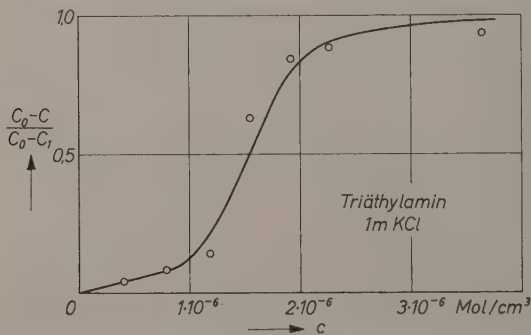


Abb. 4. Kapazitätserniedrigung bei ε_m (Adsorptionsisotherme). Ausgezogene Kurve: nach Gl. (1) berechnet mit $K_1 = 9,7 \cdot 10^{-6}$, $K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$, $\nu = 7,3$

für die drei Systeme von Abb. 1; die Kurven geben in Annäherung die Adsorptionsisotherme wieder. (C_0 = Kapazität beim Bedeckungsgrad 0, C_1 = Kapazität beim Bedeckungsgrad 1.) Die Isothermenform ist in allen drei Fällen ähnlich. Das geht deutlicher aus Abb. 3 hervor

der die Meßwerte von Abb. 2 nochmals in reduziertem Maßstab aufgetragen sind. Die experimentellen Werte liegen jetzt ungefähr auf einer Kurve; daneben sind zwei theoretische Isothermen nach Gl. (1) eingetragen, die die experimentellen Kurven gut wiedergeben. — Die Tatsache, daß sich die drei Isothermen von Abb. 2 annähernd zu einer Kurve reduzieren lassen, zeigt an, daß der Grundelektrolyt in erster Linie

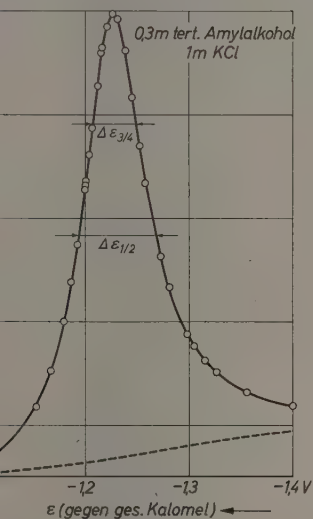


Abb. 5

Abb. 5. Zur Definition der „Halbwertsbreite“ $\Delta \varepsilon_{1/2}$ und der „ $3/4$ -Breite“ $\Delta \varepsilon_{3/4}$ eines Kapazitätsmaximums. Meßfrequenz 318 Hz

Abb. 6. Frequenzabhängigkeit eines Kapazitätsmaximums bei kleinen Frequenzen

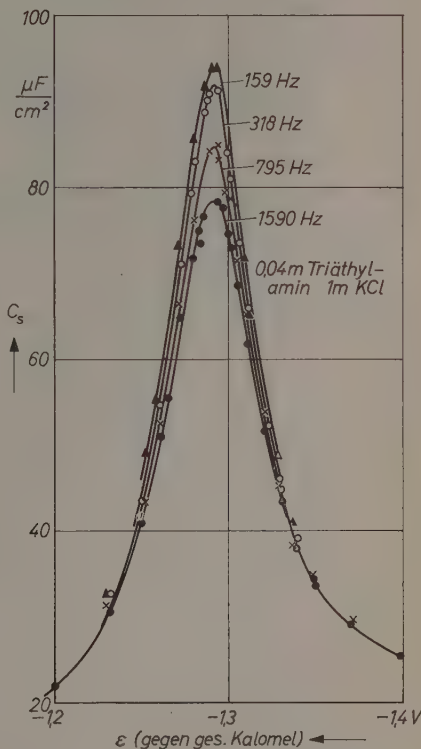


Abb. 6

das Adsorptionsgleichgewicht (K_1), weniger die zweidimensionalen Wechselwirkungen (ν und K_2) beeinflusst. Diese Aussage gilt für die Mitte des Adsorptionsbereichs (ε_m).

Abb. 4 zeigt entsprechende Messungen an Triäthylamin, die sich durch Gl. (1) ebenfalls wiedergeben lassen. Die Befunde stimmen befriedigend überein mit den ersten Angaben über Triäthylamin in I.

Die Analyse der Kapazitätsmaxima nach Gl.(5) erfordert eine Bestimmung der Konzentrationsverschiebung und der Maximabreite. Die Konzentrationsverschiebung $\partial \varepsilon^{\max} / \partial \log c$ ist aus einer Auftragung gemäß Abb. 1 unmittelbar zu entnehmen. Die Bestimmung der „Halbwertsbreite“ $\Delta \varepsilon_{1/2}$ und der „ $3/4$ -Breite“ $\Delta \varepsilon_{3/4}$ ist in Abb. 5 illustriert: Basis der Kapazitätsspitze ist die wahre Doppelschichtkapazität bei $\omega \rightarrow \infty$, die hinreichend sicher aus Messungen bei hohen Frequenzen bekannt ist (in Abb. 5 gestrichelt)⁴. Abb. 6 zeigt ein Beispiel für den Frequenzgang einer Kapazitätsspitze bei kleinen Frequenzen. Die Theorie (siehe Anhang) verlangt eine Bestimmung der Maximabreite bei $\omega \rightarrow 0$; Abb. 6 zeigt, daß die Maximabreite bei Annäherung an $\omega \rightarrow 0$ im allgemeinen weniger variiert als die Maximahöhe, so daß sich eine Extrapolation des bei endlichen Frequenzen gemessenen $\Delta \varepsilon$ in allen folgenden Beispielen erübrigt.

Tabelle 1. *Tert. Amylalkohol in 1 m KF*

c [Mol cm ⁻³]	negative Flanke					positive Flanke		
	$\frac{\partial \log c}{\partial \varepsilon^{\max}}$ [V ⁻¹]	$\Delta \varepsilon_{1/2}$ [V]	$\Delta \varepsilon_{3/4}$ [V]	ν nach Gl. (5) aus $\Delta \varepsilon_{1/2}$	ν nach Gl. (5) aus $\Delta \varepsilon_{3/4}$	$\frac{\partial \log c}{\partial \varepsilon^{\max}}$ [V ⁻¹]	$\Delta \varepsilon_{3/4}$ [V]	ν nach Gl. (5)
$3 \cdot 10^{-5}$	-2,7	0,112	0,059	5,1	6,0	4,3	0,011	20
$5 \cdot 10^{-5}$	-3,2	0,086	0,046	5,7	6,6	4,6	0,011	19
$1 \cdot 10^{-4}$	-3,7	0,078	0,041	5,4	6,3	5,1	0,011	17
$2 \cdot 10^{-4}$	-3,7	0,073	0,041	5,7	6,3	5,1	0,010	20
$3 \cdot 10^{-4}$	-3,7	0,073	0,041	5,7	6,3	5,1	0,010	20

In Tab. 1 sind für tert. Amylalkohol in 1 m KF Meßwerte für $\partial \log c / \partial \varepsilon^{\max}$, $\Delta \varepsilon_{1/2}$ und $\Delta \varepsilon_{3/4}$ auf der negativen und der positiven Flanke des Adsorptionsbereichs aufgeführt (die den Konzentrationen c entsprechenden Potentiale sind aus Abb. 1 ersichtlich). Aus diesen Meßwerten ergibt sich nach Gl. (5) die Größe ν . Betrachten wir zunächst die negative Potentialflanke, so zeigt sich innerhalb der Fehlergrenze, die etwa durch die Differenz zwischen ν aus $\Delta \varepsilon_{1/2}$ und ν aus $\Delta \varepsilon_{3/4}$ gegeben ist, eine Konstanz des ν -Wertes im ganzen Konzentrations- bzw. Potentialbereich. Die (stark abweichenden) ν -Werte

⁴ Da der Verlustfaktor der Phasengrenzimpedanz im hier interessierenden Frequenzbereich meist $\ll 1$ ist, erübrigt sich eine Umrechnung von Serienkapazität C_s auf Parallelkapazität C_p .

auf der positiven Potentialseite stellen nur eine 1. Näherung dar; wir kommen hierauf gleich zurück.

Die aus den Kapazitätsmaxima ermittelten ν -Werte erweisen sich auf der negativen Potentialseite auch bei anderen Neutralkmolekülen als praktisch potentialunabhängig; sie stimmen darüber hinaus meist recht gut überein mit dem ν -Wert in der Mitte des Adsorptionsbereiches, der sich aus der Form der Adsorptionsisotherme ergibt (vgl. Abb. 3 und 4). Einige Beispiele hierfür sind in Tab. 2 aufgeführt.

In diesen Befunden darf man wohl den einfachsten Fall der Potentialabhängigkeit der Moleküladsorptionsisotherme erblicken. Die Konstanz des ν -Wertes in einem breiteren Potentialbereich legt es nahe, auch den Assoziationskoeffizienten K_2 als konstant zu betrachten. Diese Annahme ist dadurch begründet, daß das zweidimensionale Assoziationsgleichgewicht näherungsweise durch $K_2^{1/\nu}$ bestimmt wird, und daß K_2 und ν als Effektivwerte zu betrachten sind (vgl. Anmerkung 3). Der einfachste Fall läßt sich daher dahingehend interpretieren, daß die zweidimensionalen Wechselwirkungen nicht merklich vom Elektrodenpotential beeinflußt werden; potentialabhängig ist in erster Linie der Adsorptionsschritt.

Tabelle 2. Potentialabhängigkeit von ν

Substanz	Grund- elektrolyt	ν		
		negative Flanke $\epsilon \approx -1,3$ bis $-0,95$ V	Mitte $\epsilon \approx -0,6$ V	positive Flanke $\epsilon \approx -0,25$ bis 0 V
tert. Amylalkohol	1 m KF	$5,9 \pm 0,3$	$5,5 \pm 1,5$	17 bis 20
tert. Amylalkohol	1 m KCl	$5,9 \pm 0,5$	$5,5 \pm 1,5$	(≥ 5)
tert. Amylalkohol	1 m NaClO ₄	$5,0 \pm 0,4$	$5,5 \pm 1,5$	4,5 bis 2,0
Triäthylamin	1 m KCl	$7,1 \pm 0,6$	$7,5 \pm 2$	—

Abweichende Verhältnisse herrschen bei tert. Amylalkohol (Tab. 2) auf der positiven Flanke des Adsorptionsbereichs. In KF-Lösung ergeben sich hier stark vergrößerte ν -Werte (ähnliches gilt auch für KCl-Lösung), während in NaClO₄-Lösung ν in positiver Richtung abnimmt. Die ν -Änderung rührt hierbei vor allem von einer Verengerung bzw. Vergrößerung der Maximabreite her (verbunden mit

einer Vergrößerung bzw. Verringerung der Maximahöhe). Die Abhängigkeit vom Grundlektrolyt deutet darauf hin, daß die ν -Änderung durch eine Wechselwirkung zwischen adsorbierten Molekülen und dem Grundlektrolyt, insbesondere dem Grundlektrolyt-Anion bedingt ist. Überraschend ist hierbei, daß das kapillarinaktive F^- praktisch die gleiche Wirkung hat wie das kapillaraktive Cl^- , während das kapillarinaktive ClO_4^- die entgegengesetzte Wirkung ausübt wie F^- .

Bei potentialabhängigem ν gilt Gl. (5) nur in erster Näherung. Nach den vollständigeren Beziehungen im Anhang weichen die ν -Werte in höherer Näherung auf der positiven Flanke jeweils in derselben Richtung vom „Normalwert“ ab wie die erste Näherung.

Eine weitere Diskussion der Molekül-Grundlektrolyt-Wechselwirkung möchten wir zunächst zurückstellen. Sicher ist, daß auch auf der positiven Flanke vorwiegend die Potentialabhängigkeit des Adsorptionsschritts bestimmend ist; die Änderung der zweidimensionalen Wechselwirkungen hat nur begrenzten Einfluß auf das Desorptionspotential, wie aus dem qualitativ ähnlichen Verlauf der ϵ^{\max} -Kurven in den Extremfällen KF und $NaClO_3$ (Abb. 1) hervorgeht⁵.

Bei den bis jetzt diskutierten Systemen ist das Kriterium (6) für die Adsorptionsgleichgewichtseinstellung ausreichend erfüllt: bei Integration über Kapazitätskurven mit und ohne Moleküladsorption ergeben sich bei tert. Amylalkohol und Triäthylamin bereits bei 318 Hz bis auf 5 bis 15% übereinstimmende Werte. Dagegen fanden wir z. B. bei höheren Fettsäuren und Ketonen im gleichen Frequenzbereich auch nicht annähernde Konstanz des Integrals (6). Die in bezug auf Gleichgewichtseinstellung kritische Auswertung der Potentialabhängigkeit ist in solchen Fällen methodisch unsicher.

Die Analyse der Kapazitätsmaxima läßt sich, zunächst qualitativ, auch auf Molekülionen übertragen. Bei Molekülionen liegt nach den Ergebnissen in I ein komplizierterer Wechselwirkungsmechanismus vor als bei Neutramolekülen. Die im Anhang befindliche Theorie ist auf solche Fälle nicht wörtlich übertragbar. Der in dieser Theorie maßgebende Quotient aus Konzentrationsverschiebung und Breite der Kapazitätsmaxima dürfte indessen allgemeinere Bedeutung haben. Wir führen deshalb versuchsweise eine Größe

$$W = \frac{0,96}{\Delta\epsilon_{s/4}} \cdot \left| \frac{\partial\epsilon^{\max}}{\partial\log c} \right| \quad (5a)$$

⁵ Die ν -Änderung auf der positiven Flanke des Adsorptionsbereichs ist danach mit einer entsprechenden Änderung von K_2 verbunden, derart, daß $\frac{\partial}{\partial\epsilon} (K_2^{1/\nu})$ in erster Näherung ≈ 0 .

ein, die bei Gültigkeit von (1) und (2) gleich ν ist. Es liegt nahe, bei $W > 1$ auf überwiegende anziehende, bei $W < 1$ auf überwiegende abstoßende Wechselwirkungskräfte zu schließen⁶.

Wir wollen unter diesem Gesichtspunkt das in I untersuchte Triäthyl- und Tetraäthylammoniumion in *KCl*-Lösung betrachten. Bei beiden Molekülionen ist das Integral (6) hinreichend konstant. Die Isotherme des Triäthylammoniumions (C_6) bei ϵ_m liegt unterhalb der LANGMUIR-Isotherme, woraus wir in I auf überwiegende abstoßende Wechselwirkungen geschlossen haben. Die Größe W erweist sich hier auf beiden Seiten des Adsorptionsbereichs als < 1 . Daraus würde ein Überwiegen der abstoßenden Wechselwirkungen im gesamten Potentialbereich folgen. — Beim Tetraäthylammoniumion (C_8) halten sich auf Grund der Isothermenform bei ϵ_m abstoßende und anziehende Wechselwirkungen die Waage. Die Größe W ergibt sich hier auf der negativen Flanke zu $W \approx 3$ bis 4^7 , auf der positiven Flanke zu $W \approx 0,5$ bis $0,7$. Hieraus würde folgen, daß in negativer Richtung die anziehenden Wechselwirkungen zunehmen und/oder die abstoßenden Wechselwirkungen abnehmen. Die Tatsache, daß der Adsorptionsbereich zu beiden Seiten von ϵ_m begrenzt ist, beweist auch hier wieder, daß die Potentialabhängigkeit des Adsorptionsschritts stärker ist als die der zweidimensionalen Wechselwirkungen.

Aufschluß über die Potentialabhängigkeit der Moleküladsorptionsisotherme kann man weiterhin durch Ermittlung der Isothermenform bei verschiedenen Elektrodenpotentialen erhalten. Derartige Untersuchungen haben wir auf indirektem Wege — durch Messung der Inhibition verschiedener Redoxsysteme in Abhängigkeit von der Inhibitorkonzentration — vorgenommen. Da diese Untersuchungen das Thema dieser Mitteilung teilweise überschreiten, wird hierüber gesondert berichtet werden.

Anhang

A. Breite der Kapazitätsmaxima

Die Kapazitätsmaxima an den Rändern des Adsorptionsbereichs sind Folge einer starken Änderung des Molekülbedeckungsgrades der Elektrode. Aussagen über das Adsorptionsgleichgewicht ergeben sich aus der Kapazität bei der Frequenz $\omega \rightarrow 0$. Aus der meßbaren Parallelkapazität C_p erhält man nach Abzug der wahren Doppelschichtkapazität C_D ($\omega \rightarrow \infty$) die Zusatzkapazität C_p^* ; für $\omega \rightarrow 0$ ist

$$C_p^*(\omega \rightarrow 0) = \left(\frac{\partial q}{\partial \theta} \right)_\epsilon \cdot \frac{d\theta}{d\epsilon} \quad (7)$$

⁶ Gl. (5) sowie (5a) setzt voraus [siehe unten Anm.¹⁰], daß die Größe $(\partial q / \partial \theta)_\epsilon$ im Bereich eines Kapazitätsmaximums kein Extremum durchläuft. Diese bei einfachen Neutralkomplexen i. a. unbedenkliche Bedingung sollte bei den vorliegenden Molekülionen nach theoretischen Schätzungen noch soweit zutreffen, daß qualitative Schlüsse auf die Potentialabhängigkeit der Molekülionenadsorption möglich sind.

⁷ Bei gleichgroßen Neutralkomplexen ist ν mehr als doppelt so groß.

(q = Ladung der Elektrode). Führt man die Isotherme (1) in Gl. (7) ein, so wird⁸

$$C_p^*(\omega \rightarrow 0) = \left(\frac{\partial q}{\partial \theta} \right)_s \cdot G \cdot H \quad (8)$$

mit

$$G = \frac{K_2 (1+x)^{\nu-1} \cdot x}{[K_2 (1+x)^{\nu} + 1]^2}, \quad (8a)$$

$$H = -\Phi \left[K_2 (1+x)^{\nu-1} + \frac{1+vx}{1+x} \right] - \Psi - \frac{\partial \nu}{\partial \varepsilon} \ln(1+x), \quad (8b)$$

$$x = \frac{K_1}{c}, \quad \Phi = \frac{\partial \ln K_1}{\partial \varepsilon}, \quad \Psi = \frac{\partial \ln K_2}{\partial \varepsilon}.$$

Um zu einfach auswertbaren Beziehungen zu gelangen, betrachten wir zwei Grenzfälle.

1. LANGMUIR-Isotherme, $K_2 \rightarrow \infty$

Aus (8) erhält man mit $K_2 \rightarrow \infty$:

$$C_p^*(\omega \rightarrow 0) = \left(\frac{\partial q}{\partial \theta} \right)_s \cdot \frac{x}{(1+x)^2} \cdot \Phi. \quad (9)$$

Hierin sind außer x im allgemeinen auch $(\partial q / \partial \theta)_s$ und Φ potentialabhängig. Da die beiden letzteren Größen in C_p^* linear eingehen, können sie, sofern sie von ε monoton abhängen, bei Diskussion der Maximabreite näherungsweise als

⁸ G. (8) läßt sich auch aus der Adsorptionskinetik ableiten. Nach ⁹ ist

$$C_p^*(\omega \rightarrow 0) = \left(\frac{\partial q}{\partial \theta} \right)_s \cdot \frac{v_s (w_{\theta_1} - w_{\theta_2}) - w_s (v_{\theta_1} - v_{\theta_2})}{w_{\theta_2} v_{\theta_1} - w_{\theta_1} v_{\theta_2}}. \quad (7a)$$

Hierin treten die partiellen Ableitungen der Adsorptionsgeschwindigkeit v und der zweidimensionalen Assoziationsgeschwindigkeit w nach dem Elektrodenpotential ε und dem Bedeckungsgrad θ_1 bzw. θ_2 der monomer adsorbierten bzw. assoziierten Moleküle auf. Die der Isotherme (1) äquivalenten Ansätze für v und w sind

$$\begin{aligned} v &= k_a (1 - \theta_1 - \theta_2) \cdot c - k_d \theta_1, & k_d/k_a &= K_1, \\ w &= k_{ass} \cdot \theta_1^{\nu} (1 - \theta_2)^{1-\nu} - k_{dis} \theta_2, & k_{dis}/k_{ass} &= K_2. \end{aligned}$$

Nimmt man die 4 Konstanten k sowie den Exponenten ν als potentialabhängig an, so erhält man aus (7a) unter Berücksichtigung von I, Gl. (6) bis (9) die oben angegebene Gl. (8). — Der allgemeinere Fall $\omega \neq 0$ ergibt Hinweise auf das Verhalten von C_p^* bei endlichen Frequenzen [$\omega \sim 10^4 \rightarrow 0$], die mit den experimentellen Befunden qualitativ befriedigend übereinstimmen.

⁹ W. LORENZ, Z. Elektrochem, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1958) 192, Gl. (20), (24).

konstant betrachtet werden¹⁰. Das Maximum C_p^{max} der Kapazität ist dann gegeben durch

$$x^{\text{max}} = \frac{K_1^{\text{max}}}{c} = 1; \quad \frac{x}{(1+x)^2} = \frac{1}{4}; \quad \theta = \frac{1}{1+x} = \frac{1}{2}. \quad (10a, b, c)$$

Die Breite des Kapazitätsmaximums hängt von der relativen Höhe ab, in der sie gemessen wird. Betrachten wir die „Halbwertsbreite“, das ist die Breite des Maximums in halber Höhe, so ist für

$$C_p^* = \frac{1}{2} C_p^{\text{max}}: \quad \frac{x}{(1+x)^2} = \frac{1}{8}; \quad x_1 = 5,83, \quad x_2 = 0,17.$$

Den beiden x -Werten entsprechen zwei Potentiale $\varepsilon_1, \varepsilon_2$. Da x bzw. K_1 annähernd exponentiell von ε abhängt, ist eine Entwicklung von $\ln K_1$ nach ε zweckmäßig:

$$\ln K_1 = \ln K_1^{\text{max}} + \Phi(\varepsilon - \varepsilon^{\text{max}}) \quad (11)$$

oder wegen (10a):

$$\ln x_i = \Phi(\varepsilon_i - \varepsilon^{\text{max}}), \quad i = 1, 2.$$

Die Halbwertsbreite ergibt sich daraus zu

$$\Delta\varepsilon_{1/2} = |\varepsilon_1 - \varepsilon_2| = \left| \frac{\ln x_1 - \ln x_2}{\Phi} \right| = \left| \frac{3,54}{\Phi} \right|. \quad (12)$$

Bei stärkerer Unsymmetrie des Maximums kann es vorteilhaft sein, in größerer relativer Höhe des Maximums zu messen. In (12) wird dann nur der Zahlenfaktor geändert; für die „ $3/4$ -Breite“ beträgt er z. B. 2,20.

2. Starke Assoziation

Bei starker zweidimensionaler Assoziation ist $K_2 \ll 1$ und $x^{\text{max}} \gg 1$. Für $x^{\text{max}} > 4$ gilt mit einer Ungenauigkeit $< 10\%$ folgende Näherung:

$$G \approx \frac{y}{(1+y)^2}, \quad y = K_2 \cdot x^v, \quad (13)$$

$$H \approx -v\Phi - \Psi + \frac{\partial \ln v}{\partial \varepsilon} \cdot \ln K_2. \quad (14)$$

Die tatsächliche geringe Änderung von H [Gl. (8b)] mit x bzw. ε im Bereich des Kapazitätsmaximums kann wieder vernachlässigt werden, da sie monoton erfolgt. Analog zu Gl. (10) ist

$$y^{\text{max}} = K_2^{\text{max}} \cdot \left(\frac{K_1^{\text{max}}}{c} \right)^v = 1; \quad \theta \approx \frac{1}{2}. \quad (15)$$

¹⁰ Die Potentialabhängigkeit von Φ ist im allgemeinen hinreichend klein (vgl. die vorliegenden Ergebnisse). Der Koeffizient $(\partial q / \partial \theta)_\varepsilon$ ist nach indirekten experimentellen Abschätzungen bei einfachen Neutralkörpern etwa proportional $(\varepsilon - \varepsilon_m)$ und wenig θ -abhängig ($\leq \pm 30\%$); er würde die Maximabreite nur dann merklich mitbestimmen, wenn er ein genügend scharfes Extremum durchlaufen würde.

Der $3/4$ -Breite entspricht $y_1 = 3,00$, $y_2 = 0,33$.

$$\ln y_i = (\nu \Phi + \Psi) (\varepsilon_i - \varepsilon^{\max}), \quad i = 1, 2 \quad (16)$$

$$\Delta \varepsilon_{3/4} = \left| \frac{2,20}{\nu \Phi + \Psi} \right|. \quad (17)$$

B. Konzentrationsverschiebung der Kapazitätsmaxima

1. LANGMUIR-Isotherme

Aus Gl. (10a): $c = K_1^{\max}$ folgt unmittelbar:

$$\frac{\partial \ln c}{\partial \varepsilon^{\max}} = \Phi. \quad (18)$$

2. Starke Assoziation

Bei starker Assoziation gilt annähernd (15). Hieraus folgt

$$\frac{\partial \ln c}{\partial \varepsilon^{\max}} = \Phi + \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\ln K_2^{1/\nu}) = \Phi + \frac{\Psi}{\nu} - \frac{\partial \ln \nu}{\partial \varepsilon} \cdot \frac{\ln K_2}{\nu}. \quad (19)$$

Bemerkungen zur kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes

Von

W. JOST

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Herrn R. Suhrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

(Eingegangen am 30. Januar 1960)

Die Schwierigkeiten einer überzeugenden kinetischen Begründung des Massenwirkungsgesetzes sind bekannt. Bereits vor 50 Jahren hat M. TRAUTZ versucht, die Konstanten von Hin- und Rückreaktion so zu formulieren, daß ihr Quotient die thermodynamische Gleichgewichtskonstante richtig wiedergibt, naturgemäß ohne entscheidenden Erfolg.

Die Methode des Übergangszustandes umgeht alle diese Schwierigkeiten; es treten dabei Zustandssummen der Ausgangszustände und des Übergangszustandes auf, weiter Frequenz- und Durchlässigkeitsfaktoren, die für beide Richtungen prinzipiell gleich sein müssen. Der Quotient der Geschwindigkeitskoeffizienten entgegengesetzter Reaktionen liefert dadurch automatisch den richtigen statistisch-thermodynamischen Ausdruck der Gleichgewichtskonstante.

Diese Methode zeigt, in welcher Richtung der, sicher ebenso berechnete, Stoßzahlansatz zu modifizieren wäre, damit sich eine konsistente Beschreibung ergibt. Bekanntlich kann man sich einfach qualitativ klarmachen, wie der eine Ansatz in dem anderen übergehen müßte.

Denken wir uns die Energie eines Systems von 2 Molekülen $A + B$, bestehend aus insgesamt n -Atomen, als Funktion geeigneter innerer Koordinaten des Systems dargestellt, so entspricht diesem Zustand ein Minimum (1) der Potentialfläche. Auf dieser Fläche entsprechen auch allen anderen stabilen Zuständen, die aus diesen n -Atomen entstehen können, Minima, darunter auch dem Zustand etwa $C + D$,

der durch bimolekulare Reaktion aus $A + B$ entstehen kann¹ [Minimum (2)].

Lassen wir jetzt Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Molekülen zu, so wird es auf der Energiefläche neben den Minima (bzw. horizontalen Tälern) auch Sattelpunkte geben, über welche man von einem Minimum zu einem anderen gelangt. Eine geeignet zu definierende Verbindung von einem Minimum über den Sattel zu einem anderen soll „Reaktionsweg“ genannt werden, wobei sich auf dem Sattel selbst immer einfach eine „Reaktionskoordinate“ definieren läßt, nämlich als diejenige Normalkoordinate, die bei Transformation der Energie im Sattelpunkt auf eine Summe von Quadraten ein negatives Quadrat als Beitrag liefert.

Da man bei der Methode des Übergangszustandes praktisch quasi-klassisch verfährt, ist es auch sinnvoll, den Stoßvorgang im obigen Bild sich klassisch vorzustellen.

Wollen wir die Reaktion $A + B \rightarrow C + D$ betrachten, also den Übergang (1) \rightarrow (2), so suchen wir alle Bahnen auf, welche von (1) über den Sattel, nach (2) führen. „Alle Bahnen“ heißt diejenigen Bahnen, welche von den energetisch zugänglichen Zuständen in der Umgebung von (1) (entsprechend der im Gleichgewicht angenommenen Energieverteilung) über die Umgebung des Sattelpunktes in die entsprechende Umgebung von (2) führen. Wegen der Umkehrbarkeit der Gesetze der Mechanik sind dies auch alle Bahnen, welche von (2) nach (1) führen, wobei die Zuordnung natürlich auch in spezifizierten Bereichen möglich ist und wobei überdies die entgegengesetzt gerichtete Bahn an jeder Stelle den gleichen Betrag der Geschwindigkeit hat wie die ursprüngliche Bahn.

Würde man dieses Verfahren wirklich ausführen, so käme man zu einem Stoßzahlansatz für die Kinetik. Dabei sind einige Punkte bemerkenswert:

1. Der Stoßzustand ist für Hin- und Rückreaktion eine geeignete Umgebung des Sattelpunktes, also nicht für die Ausgangszustände

¹ Es werden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen (auch eventuell freien Atomen) in hinreichendem Abstand zunächst vernachlässigt. Die Zahl der für die Energiefläche mindestens erforderlichen inneren Lagekoordinaten braucht daher nicht für alle möglichen Zustände, d.h. also auch von 2 abweichenden Zahlen unabhängiger Moleküle, die gleiche zu sein. Nimmt man die Maximalzahl erforderlicher Lagekoordinaten, so kann ein Teil der Minima in „Täler“ mit horizontaler Sohle übergehen; das soll im folgenden mit unter „Minima“ verstanden werden.

charakteristisch. Natürlich läßt sich dieser Stoßzustand jeweils auch durch die relative Lage der Ausgangspartner und geeignete innere Deformationen beschreiben, welche zugleich energetische Bedingungen enthalten.

2. Eine Bahn, welche in die Umgebung des Sattelpunktes führt, kann natürlich vor oder etwa auch noch nach dem Sattelpunkt wieder umkehren. In der obigen Beschreibung bleiben alle solche Bahnen außer Betracht.

3. Von vornherein bleiben natürlich alle Bahnen außer Betracht, die aus energetischen Gründen gar nicht über den Sattel führen können; normalerweise ist das die überwiegende Zahl aller Bahnen.

4. Es folgt also, daß alle *die* Bahnen, die nur zu Energie- und Impulsaustausch führen und die man bei den Transportprozessen (innere Reibung, Wärmeleitung, Diffusion) ausschließlich berücksichtigt, für die Reaktion ganz außer Betracht bleiben. Es braucht also gar nicht wundern, daß der Stoßzahlansatz von hier aus quantitativ nicht zum Ziel führt.

Betrachtet man nur diese eingeschränkte Schar von Bahnen, so ist offensichtlich, daß im Übergangszustand befindliche Punkte, die sich in einer bestimmten Richtung bewegen, nur von einem Ausgangszustand kommen. Eine Abweichung der Besetzung des Übergangszustandes vom Gleichgewichtswert für diese Richtung kann also nur auftreten, wenn Abweichungen von der Gleichgewichtsverteilung beim Ausgangszustand vorliegen. Sofern für sonst vorgegebene Bedingungen solche Abweichungen existieren, müßten sie unabhängig vom Druck sein, weil sowohl die Besetzung des Übergangszustandes wie die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung im Ausgangszustand vom Druck in der gleichen Weise abhängen (quadratisch).

Zur Messung der freien Reaktionsenthalpie bei der Bildung von Spinellphasen aus den Einzeloxyden mit Hilfe galvanischer Festkörperketten

Von

HERMANN SCHMALZRIED

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen

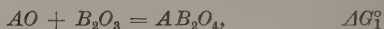
Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 23. Februar 1960)

Mit Hilfe galvanischer Festkörperketten der Form



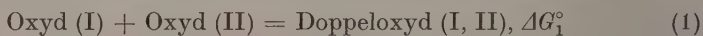
wurden bei 1000°C die Standardwerte der freien Reaktionsenthalpie der Reaktion:



für verschiedene Oxyde bestimmt. Besitzt das gebildete Doppeloxyd Spinellstruktur, so kann bei den hier untersuchten Systemen für thermodynamische Rechnungen ΔG_1° (1000°C) mit guter Näherung zu -5 bis -6 kcal angenommen werden.

I. Einleitung

Es ist zum Verständnis zahlreicher Vorgänge im Zusammenhang mit dem Auftreten von Doppeloxyden notwendig, Zahlenwerte für den Standardwert ΔG_1° der freien Bildungsenthalpie der Reaktion (1):



zum Beispiel



zu erhalten. Genannt sei hier die Oxydation von Legierungen, metallurgisch wichtige Reaktionen in Systemen mit verschiedenen Metallen und Sauerstoff (z.B. *Cr*-Gewinnung aus $FeCr_2O_4$), und nicht zuletzt die Frage nach dem Mechanismus der Festkörperreaktion (1) und damit gleichzeitig nach dem Fehlordnungstyp in Doppeloxyden.

Es gibt nur wenige Systeme, für welche ΔG_1° bekannt ist. Die seitherigen ΔG_1° -Werte wurden im allgemeinen durch Kombinationen von Reduktionsgleichgewichten gewonnen. Eine weitere Möglichkeit bietet die Untersuchung von Metallverdrängungsgleichgewichten, falls genügend thermodynamische Daten anderweitig verfügbar sind. Ein dritter Weg zur Bestimmung von ΔG_1° besteht im sinngemäßen Aufbau galvanischer Ketten, wenn die notwendigen festen oder flüssigen Elektrolyte vorhanden sind. Zuletzt sei die Bestimmung der Funktion $\Delta G_1^\circ = \Delta H_1^\circ - T\Delta S_1^\circ$ mit Hilfe von kalorimetrischen Messungen erwähnt.

II. Überblick über bisher vorliegende Messungen

1. FRICKE und WEITBRECHT¹ haben das $CO - CO_2$ -Gleichgewicht über dem Dreiphasengemisch Ni , Al_2O_3 und $NiAl_2O_4$ und damit den Standardwert der freien Reaktionsenthalpie der Reaktion

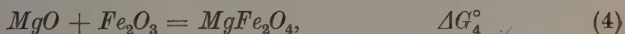


bestimmt. Daraus wird für die Spinellbildungsreaktion (1)

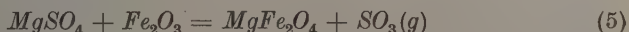


ein Wert $\Delta G_3^\circ(1000^\circ C) = -5,0$ kcal abgeleitet. Eine Angabe über den Temperaturkoeffizienten von ΔG_3° konnte wegen dessen Kleinheit und dem Einfluß der Oberflächenaktivitäten der Oxydpulver nicht gemacht werden.

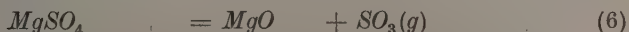
2. WERBER² hat den Standardwert der freien Reaktionsenthalpie der Reaktion



mit Hilfe der Gleichgewichte



und



¹ R. FRICKE und G. WEITBRECHT, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48 (1942) 87.

² O. WERBER, Dissertation Aachen 1955.

erhalten. Die Differenz der Standardwerte der freien Reaktionsenthalpien von (5) und (6) ergibt

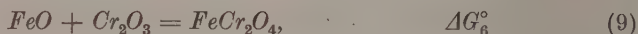
$$\Delta G_4^\circ = -2,7 - 2,15 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ kcal.} \quad (7)$$

Daraus berechnet man $\Delta G_4^\circ(1000^\circ\text{C}) = -4,5 \text{ kcal.}$

3. BÖRICKE und BANGERT³ untersuchten das Reduktionsgleichgewicht

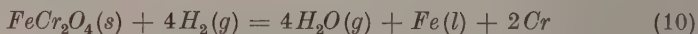


Dieser Vorgang entspricht völlig demjenigen von FRICKE und WEITBRECHT¹. Für die Reaktion

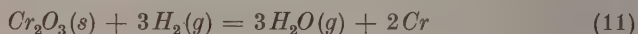


erhalten sie einen Wert $\Delta G_6^\circ(1000^\circ\text{C}) = -8,2 \text{ kcal.}$

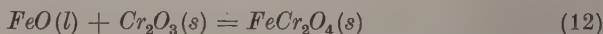
4. CHEN und CHIPMAN⁴ erhalten aus den beiden Reduktionsgleichgewichten



und



für die Spinellbildungsreaktion



$\Delta G_6^\circ(1870^\circ\text{C}) = -9,5 \text{ kcal.}$ Es ist zu beachten, daß FeO im flüssigen Zustand vorliegt. Gegenüber³ scheint dieser Wert etwas zu negativ, da die ΔG_1° -Werte von BÖRICKE und BANGERT mit steigender Temperatur positiver werden.

5. FISCHER⁵ hat folgende galvanische Festkörperketten untersucht:



Aus der Potentialdifferenz dieser Kette in Argon schätzt FISCHER für das System $\text{Fe}-\text{Al}-\text{O}$ $\Delta G_1^\circ(\text{FeAl}_2\text{O}_4) = -7,5$ bis -14 kcal. Voraussetzung dabei ist die Kenntnis der Kationen- und Anionenteil leitfähigkeit.

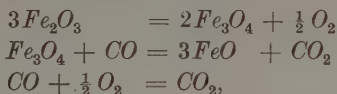
³ F. BÖRICKE and W. M. BANGERT, Bureau of Mines Report of Investigation (1945) 3813.

⁴ H. M. CHEN and J. CHIPMAN, Trans. Amer. Soc. Metals 38 (1947) 70.

⁵ W. A. FISCHER, Physical Chemistry of Steelmaking, p. 79, John Wiley and Sons, New York 1958.

keiten in den beteiligten Phasen sowie eine genaue Fixierung des Sauerstoffpartialdrucks in der umgebenden Atmosphäre. Da diese Daten nicht näher bekannt sind, kann $\Delta G_1^\circ(FeAl_2O_4)$ nur im Sinne einer Abschätzung verstanden werden.

6. Zuletzt sei eine Rechnung von WAGNER⁶ erwähnt. Dort wird gezeigt, daß mit Hilfe der bekannten Gleichgewichte^{7,8}



für die Spinellbildungsreaktion

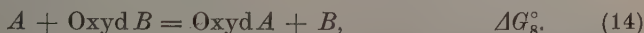


$\Delta G_7^\circ(1000^\circ C)$ den Wert $-7,5$ kcal annimmt.

III. Allgemeine Gesichtspunkte für den Entwurf galvanischer Ketten zur Messung der Reaktionsenthalpie ΔG_i°

1. Der Aufbau galvanischer Ketten zur Messung des Standardwertes der freien Bildungsenthalpie der Reaktion (1) wird festgelegt durch zwei Faktoren: a) durch die möglichen Gleichgewichte im System $A-B-O$, d. h. durch die Lage der Dreiphasenfelder im Zustandsschaubild des Systems $A-B-O$, b) durch die Leitfähigkeitseigenschaften des verwendeten Elektrolyten.

Ist das Zustandsschaubild bekannt, so lassen sich die möglichen Phasengemische sofort ablesen und zum Bau entsprechender Ketten benutzen. Ist das Zustandsschaubild dagegen nur unvollständig oder gar nicht bekannt, was in den meisten Fällen zutrifft, so lassen sich Voraussagen über die Existenz von Dreiphasenfeldern mit praktisch reinen Phasen immer dann machen, wenn der Standardwert für die Änderung der freien Enthalpie folgender Metallverdrängungsreaktion genügend verschieden von Null ist:



Dabei ist zu beachten, daß die Oxyde von A und B in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftreten können. Im folgenden wird nur der Fall ausführlich diskutiert, wenn die Metalle im Gleichgewicht mit Oxyd

⁶ C. WAGNER, unveröffentlicht.

⁷ G. N. SCHMAHL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47** (1941) 826.

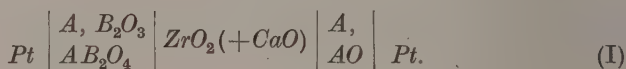
⁸ L. S. DARKEN and R. W. GURRY, J. Amer. chem. Soc. **67** (1945) 1398.

und Doppeloxyd als praktisch reine Metalle auftreten und die Homogenitätsbereiche der Oxyde und Doppeloxyde vernachlässigbar klein sind. Ferner soll der Elektrolyt reine Sauerstoffionenleitung aufweisen.

Man kann unschwer an Hand der folgenden Ausführungen andere Festkörperketten entwerfen, insbesondere solche mit Elektrolyten reiner Kationenleitfähigkeit.

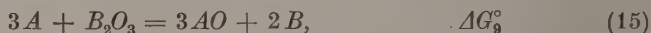
Ketten mit reiner Sauerstoffionenleitung des Elektrolyten ergeben die Differenz der chemischen Potentiale von Sauerstoff in den Teilsystemen zu beiden Seiten des Elektrolyten. Um hierbei thermodynamisch eindeutige Ergebnisse zu bekommen, sind diese Potentiale in ternären Systemen durch drei Phasen festzulegen, in den binären Randsystemen genügen zwei Phasen. Sind die Homogenitätsbereiche der einzelnen Phasen nicht mehr vernachlässigbar klein, wie dies als Voraussetzung eingeführt wurde, so erhält man die gewünschten Standardwerte der Reaktion (1) nur dann, wenn man die nötigen „Restarbeiten“⁹ in Rechnung stellt.

2. Zur Erläuterung seien die nachstehenden Festkörperketten ausführlich diskutiert:

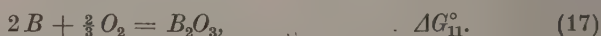


ZrO_2 löst CaO unter Bildung von Sauerstoffionenleerstellen, die für die hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit dieses Mischkristalls verantwortlich sind.

Kette (I) ist immer dann anwendbar, wenn in inerte Atmosphäre die Phasengemische zu beiden Seiten des sauerstoffionenleitenden Elektrolyten stabil sind. Dies ist gleichbedeutend mit der Forderung, daß die Änderung der freien Enthalpie bei der Reaktion



größer als Null ist und ferner keine Mischkristalle der Phasen untereinander auftreten. Zahlenwerte für ΔG_9° ergeben sich durch Kombination der Gleichgewichte



⁹ W. SCHOTTKY, Thermodynamik, J. Springer, Berlin 1929.

Damit lautet die Bedingung $\Delta G_9^\circ > 0$:

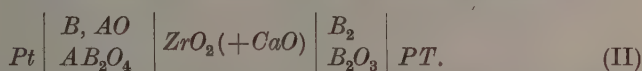
$$-\Delta G_{11}^\circ > -3\Delta G_{10}^\circ. \quad (18)$$

Beim Durchgang von 2 Faraday durch die Kette (I) erhält man als virtuelle Umsetzung die Reaktion (1) und es gilt

$$\Delta G_1^\circ = -2FE_{(I)}. \quad (19)$$

Dabei ist $E_{(I)}$ die in völlig inerte Atmosphäre gemessene Spannung an der Kette (I).

Ist dagegen ΔG_9° kleiner als Null, d. h. $-3\Delta G_{10}^\circ > -\Delta G_{11}^\circ$, so kann zur Messung der Reaktion (1) folgende Kette benutzt werden:



Mit den gleichen Voraussetzungen, wie sie für Kette (I) gemacht wurden, gilt alsdann

$$\Delta G_1^\circ = -6FE_{(II)}. \quad (20)$$

Es bleibt also die Frage, unter welchen Umständen die Metalle A bzw. B im Dreiphasengemisch der Ketten (I) und (II) bei 1000°C als praktisch reine Metalle vorliegen.

Für das Dreiphasengemisch A , B_2O_3 und AB_2O_4 der Kette (I) läßt sich folgende Metallverdrängungsreaktion angeben:



A und B bedeuten Metalle in der Legierung AB . Daraus folgt für die Aktivitäten von A und B :

$$a_B = a_A^{2/3} \cdot \exp \frac{-\Delta G_{12}^\circ}{2RT}. \quad (22)$$

Im Falle idealer Mischbarkeit der beiden Metalle liegt nach Gl. (22) praktisch reines Metall A im oben genannten Dreiphasengemisch vor, wenn $a_A \cong 1$ wird, gleichzeitig geht a_B bei genügend großen positiven Werten von ΔG_{12}° gegen Null. Quantitativ ergibt sich aus (1, 16, 17, 21 und 22) für $a_A \rightarrow 1$:

$$a_B \cong 6 \cdot 10^{-3} \text{ für } 3\Delta G_1^\circ + 3\Delta G_{10}^\circ - \Delta G_{11}^\circ \geq 25 \text{ kcal.}$$

Wie sich später herausstellen wird, kann für viele Spinellreaktionen (1) in guter Näherung $\Delta G_1^\circ(1000^\circ\text{C}) = -5 \text{ kcal}$ angenommen werden,

d.h. unsere Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Kette (I) ist erfüllt, falls gilt:

$$3\Delta G_{10}^{\circ} - \Delta G_{11}^{\circ} \geq 40 \text{ kcal.} \quad (23)$$

Im Dreiphasengemisch der Kette (II), B , AO , AB_2O_4 , läßt sich folgende Metallverdrängungsreaktion formulieren:

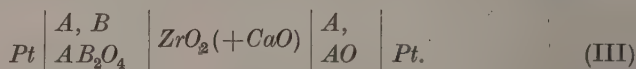


Mit den gleichen Voraussetzungen wie oben erhält man statt Gl. (23):

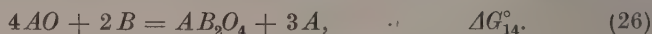
$$3\Delta G_{10}^{\circ} - \Delta G_{11}^{\circ} \leq -30 \text{ kcal.} \quad (25)$$

Beim Vorhandensein intermetallischer Verbindungen im System $A-B$ ist die Kenntnis der Aktivitäten der Metalle in der Legierung notwendig, um Gl. (22) numerisch auswerten zu können. Treten entgegen den Voraussetzungen auch bei den Oxydphasen kleine Abweichungen von der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung auf, so lassen sich diese bei der Bestimmung von ΔG_1° durch Einführung von Mischungsgliedern der Form $RT \ln x$ und $RT \ln (1 - x)$ berücksichtigen. Treten dagegen größere Abweichungen auf, so kann die Mischkristallbildung nur dann berücksichtigt werden, wenn die Thermodynamik der betreffenden Mischphasen aus anderweitigen Messungen bekannt ist.

Zum Schluß dieses Abschnittes sei noch auf den Aufbau von galvanischen Ketten zur Messung von ΔG_1° hingewiesen, falls das Zustandsdiagramm die Koexistenz von A , B und AB_2O_4 anzeigt, was gleichbedeutend mit einer Mischungslücke im binären Randsystem $A-B$ ist.



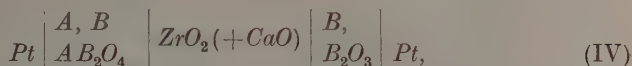
Für Kette (III) ergibt sich beim Durchgang von 8 Faraday die virtuelle Umsetzung



Nach Kombination mit den Gln. (16) und (17) erhält man alsdann für ΔG_1°

$$\Delta G_1^{\circ} = -8F \cdot E_{(III)} + 3\Delta G_{10}^{\circ} - \Delta G_{11}^{\circ}. \quad (27)$$

Analog erhält man mit Hilfe von Kette (IV)



$$\Delta G_1^\circ = -8F \cdot E_{(IV)} - \Delta G_{10}^\circ + \frac{1}{2} \Delta G_{11}^\circ. \quad (28)$$

IV. Experimentelles

1. Elektrolyten

Die zum Aufbau der galvanischen Festkörperketten verwandten Elektrolyten wurden nach einer von KIUKKOLA und WAGNER¹⁰ angegebenen Methode aus ZrO_2 und CaO hergestellt. Die Sintertemperaturen der gepreßten Tabletten wurden zwischen 1450 und 1800°C variiert, ohne daß dadurch die Ergebnisse der Messungen beeinflußt worden wären. Einem Teil der Elektrolyten wurde aus später zu besprechenden Gründen eine aus Abb.1 ersichtliche Form gegeben. Hierzu wurden die gepreßten Zylinder zuerst einige Stunden bei 1250°C vorge-sintert, danach aufgebohrt und nun erst bei 1500°C zu Ende gesintert. Normalerweise haben die Elektrolyten die Form flacher Zylinder (Dicke 1 bis 2 mm). Nähere Angaben über Leitfähigkeitswerte von ZrO_2 — CaO -Gemischen und deren Temperaturabhängigkeit findet man bei HUND¹¹, Bestimmungen des Selbstdiffusionskoeffizienten von O^{2-} im System ZrO_2 — CaO bei KINGERY¹².



Abb. 1. Form des Elektrolyten aus $ZrO_2(+CaO)$

2. Inerte Atmosphäre

Um thermodynamisch eindeutige EMK-Werte mit den vorgeschlagenen Ketten (I) bis (IV) zu erhalten, sollte der Elektrolyt die Räume trennen, in denen die Phasengemische gemäß Abschnitt III bestimmte Sauerstoffpartialdrucke in einer sonst inerten Atmosphäre aufrechterhalten¹³. KIUKKOLA und WAGNER¹⁰ konnten zeigen, daß auch ohne diese Trennung thermodynamisch eindeutige Werte an Ketten mit verschiedenen Metalloxyden zu beiden Seiten des Elektrolyten in

¹⁰ K. KIUKKOLA and C. WAGNER, J. electrochem. Soc. **104** (1957) 379.

¹¹ F. HUND, Z. physik. Chem. **199** (1952) 142.

¹² W. O. KINGERY, Kinetics of High-Temperature Processes, p. 41, John Wiley and Sons, New York 1958.

¹³ H. PETERS und H. H. MÖBIUS, Z. physik. Chem. **209** (1958) 298.

Stickstoffatmosphäre gemessen werden, obgleich ein endlicher Sauerstoffpartialdruck im Stickstoff nicht vermieden werden kann. Im Falle des CoO-Co -Gemisches auf einer Seite des Elektrolyten ergaben sich jedoch größere Schwankungen der Meßwerte. Die Autoren führen dieses Verhalten auf die verhältnismäßig kleinen Diffusionskoeffizienten in diesem System zurück und die dadurch bedingte langsame Gleichgewichtseinstellung der Kette. Auf Grund dieser Beobachtung muß in Spinellsystemen gleichfalls mit größeren Schwierigkeiten gerechnet werden.

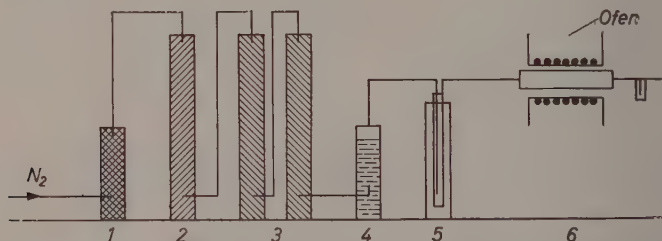


Abb. 2. Gasreinigungsanlage und Versuchsrohr. 1 KOH -Turm, 2 BTS-Katalysator oxydiert, 3 BTS-Katalysator, reduziert*, 4 H_2SO_4 -konz., 5 Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff, 6 Versuchsrohr aus Quarz bzw. Alsint

Abb. 2 zeigt die Gasreinigungsanlage. Trotz dieser gründlichen Reinigung ergab sich in manchen Systemen eine Zunahme der EMK bei Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs bis zu 15%. Dies legte den Gedanken nahe, in stehender Atmosphäre zu arbeiten und mit Hilfe eines geeigneten Getters (Ni , NiAl_2O_4 , Al_2O_3) den Sauerstoffpartialdruck sehr niedrig zu halten. In einigen Fällen (z. B. bei der Bestimmung von ΔG_1° für die Reaktion $\text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{NiCr}_2\text{O}_4$) brachte dieses Verfahren eine Verbesserung. Zum Schluß sei noch erwähnt, daß durch die unter 1. angegebene besondere Formung des Elektrolyten versucht wurde, den Einfluß der umgebenden Atmosphäre so klein als möglich zu halten. Jedoch konnte keine wesentliche Verbesserung gegenüber den anderen Verfahren erzielt werden.

3. Apparatur

Abb. 3 zeigt den Aufbau der Versuchsanordnung. Als temperaturbeständiges Material wurde Quarz oder Alsint (Al_2O_3) verwendet. Sämtliche Zuleitungen waren aus Platin. Die Zellen können außerhalb

* Der Firma BASF-Ludwigshafen danken wir für die Überlassung des Katalysators.

des Versuchsrohres montiert und ohne Gefahr einer Verschiebung in das Rohr eingeführt werden. Der Druck auf die Tabletten ist beliebig variierbar. Mit Hilfe eines magnetischen Spannungskonstanthalters war die Temperaturkonstanz des Ofens über längere Zeiten besser als $\pm 2^\circ\text{C}$. Die Temperaturmessung geschah mit einem Pt-PtTh -Thermoelement, die Messung der EMK mit einem Kompensator der Firma Ruhstrat, die Meßgenauigkeit war besser als 1‰ .

4. Herstellung der Proben

Sämtliche Messungen wurden mit Hilfe einer Ni-NiO -Bezugselektrode gemacht. Tabletten hierzu wurden aus gleichen Teilen Ni und

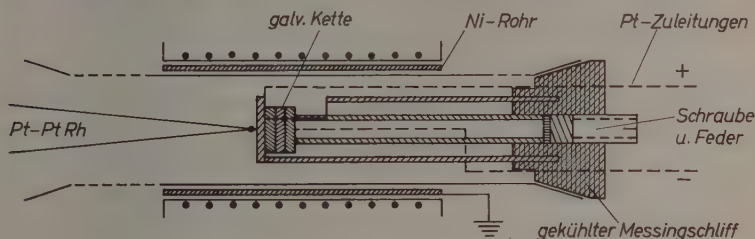


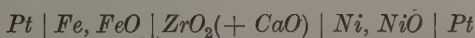
Abb. 3. Halterung für galvanische Festkörperketten bis 1300°C

NiO gepreßt. Ni stand als spektrographisch standardisiertes Reinstnickelpulver der Firma Johnson, Matthey & Co (England) zur Verfügung, NiO wurde aus p. A. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ gewonnen. Vor dem Pressen wurden die Substanzen mit einem $74\text{-}\mu$ -Sieb ausgesiebt und im Achatmörser gründlich gemischt.

Die Tabletten der Dreiphasengemische wurden aus gleichen Teilen Metall, Oxyd und Spinell hergestellt. Der Spinell wurde jeweils aus den p. A. Oxyden durch Sintern bei Temperaturen bis 1500°C gewonnen. Um eine günstigere Verteilung der einzelnen Phasen zu erreichen, wurde der Spinell im H_2 -Strom bei 1000°C reduziert und danach mit der fehlenden Menge unreduzierten Spinells gemischt.

V. Ergebnisse

1. Mit Hilfe der Kette



sollte die Versuchsanordnung geprüft und Anschlußwerte an die Messungen von KIUKKOLA und WAGNER¹⁰ erhalten werden. Es ergab sich

Übereinstimmung der Meßwerte bis auf 4 mV. Das Gleichgewicht stellte sich im allgemeinen innerhalb von 10 bis 15 Minuten ein. Eine Abhängigkeit der EMK von der Gasströmungsgeschwindigkeit war vernachlässigbar.

2. Zur Untersuchung des Systems $Ni-Al-O$ wurde im Anschluß an die Reduktionsmessungen von FRICKE und WEITBRECHT¹ nachstehende Kette aufgebaut:



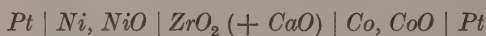
Nach FRICKE und WEITBRECHT ist das Dreiphasengemisch Ni, Al_2O_3 und $NiAl_2O_4$ stabil. Die Einstellung konstanter EMK-Werte dauerte im Gegensatz zu den Messungen unter 1. bis zu 24 Stunden, die Werte blieben meist über weitere 24 Stunden konstant, um dann infolge Oxydation des Dreiphasengemisches abzufallen. Die Schwankungen der EMK während dieser Zeit waren kleiner als ± 4 mV. Die Abhängigkeit der EMK vom Gasfluß war gering. Wegen der Schwierigkeiten der Messung wurde auf die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der EMK verzichtet. Als Ergebnis erhält man:

$$\Delta G_1^\circ (1000^\circ C) = - 5,2 \text{ kcal.}$$

3. Auf die gleiche Weise wurde das System $Co-Al-O$ untersucht. Die Kette lautet:



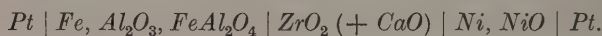
Die Messung der EMK liefert nicht sofort ΔG_1° nach Gl. (19). Mit Hilfe der bekannten EMK-Werte der Kette¹⁰



kann man jedoch leicht $\Delta G_1^\circ (CoAl_2O_4)$ berechnen. Es ergibt sich

$$\Delta G_1^\circ (1000^\circ C) = - 4,9 \text{ kcal.}$$

4. Interessant sind die Ergebnisse der Messungen der Kette



Nach Abschnitt III ist das Dreiphasengemisch stabil. Es ergeben sich bis auf wenige Millivolt Abweichung die gleichen EMK-Werte wie bei der Kette



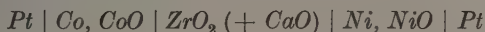
Dies ist ein Hinweis auf die Existenz von Mischpotentialen. Im nominell inerten Gas sind immer Spuren von Sauerstoff enthalten, die mindestens dem Sauerstoffpartialdruck über $Cu-Cu_2O$ bei den Gasreinigungstemperaturen entsprechen. Dieser Sauerstoff reagiert mit dem Fe des Dreiphasengemisches zu FeO . Die Reaktion $FeO + Al_2O_3 = FeAl_2O_4$ geschieht vergleichsweise langsam, so daß die letztgenannte Kette im wesentlichen die EMK bestimmt.

5. Im weiteren wurde das System $Ni-Cr-O$ untersucht. Die experimentellen Schwierigkeiten waren wesentlich größer als beim System $Ni-Al-O$; die starke Abhängigkeit der EMK von der Strömungsgeschwindigkeit des inerten Gases legt die Vermutung nahe, daß die Flüchtigkeit der verschiedenen Komponenten, insbesondere die des Cr_2O_3 , eine Rolle spielt. Aus diesem Grunde wurde in ruhender Atmosphäre bei Verwendung eines Elektrolyten nach Abb. 2 gearbeitet. Man konnte auf diese Weise EMK-Werte erhalten, die zum Teil über 12 Stunden konstant blieben, und deren Auswertung einem mittleren $\Delta G_1^\circ (NiCr_2O_4)$ von $-5,6$ kcal entsprach. Bei den meisten Versuchen wurden zu Beginn des Versuchs etwa 20% höhere Werte gemessen, die jedoch nicht über längere Zeit konstant blieben. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß es sich bei dem Wert von $-5,6$ kcal um ein Mischpotential handelt und daß der richtige Wert $\Delta G_1^\circ (NiCr_2O_4)$ um etwa 1 kcal negativer ist.

Die entsprechende Kette für das System $Co-Cr-O$



ergab trotz sorgfältiger Versuchsdurchführung keine konstanten Werte der EMK. Die gemessenen Werte entsprachen Mischpotentialen, die der Kette



zuzuschreiben sind.

6. Im System $Co-Ti-O$ sind bis heute die beiden ternären Phasen $CoTiO_3$ und Co_2TiO_4 bekannt. Für den Fall, daß keine weiteren Phasen

existieren, kann man mit Hilfe der beiden Metallverdrängungsreaktionen



und



abschätzen, daß im nebenstehenden Zustandsschaubild (Abb. 4) die schraffiert gezeichneten Dreiphasenfelder existieren. Mit dieser Kennt-

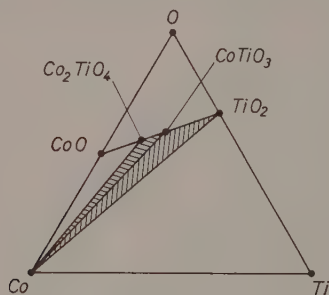
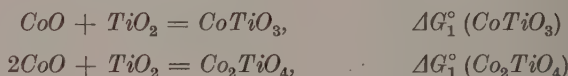
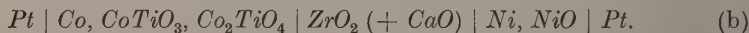
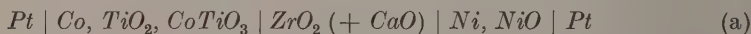


Abb. 4. Zustandsdiagramm Co-Ti-O

nis lassen sich zur Messung des Standardwertes der freien Bildungsenthalpien der Reaktionen



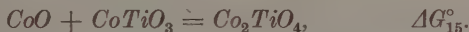
folgende Ketten aufbauen:



Bezeichnet man mit $E_{(a)}$ und $E_{(b)}$ die in inerter Atmosphäre gemessenen Spannungen an Kette (a) bzw. (b), wenn man Ni, NiO durch Co-CoO ersetzt, so ergibt sich sofort

$$\begin{aligned} \Delta G_1^\circ (\text{CoTiO}_3) &= -2F \cdot E_{(a)} \\ \Delta G_1^\circ (\text{Co}_2\text{TiO}_4) &= -2F \cdot (E_{(a)} + E_{(b)}). \end{aligned}$$

Gemessen wurde die Spannung $E_{(b)}$, d. h. die Standardbildungsenthalpie der Reaktion



Es ergab sich $\Delta G_{14}^\circ (1200^\circ\text{C}) = -2,0 \pm 0,4 \text{ kcal}$. Kette (a) lieferte keine über längere Zeiten konstanten Werte der EMK.

7. Zum Schluß seien Messungen im System $\text{Cu}-\text{Al}-\text{O}$ erwähnt. Nach Abschnitt III ergibt sich Stabilität des Dreiphasengemisches Cu , Al_2O_3 und $\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{O}_4$. Zur Messung der Standardbildungsenthalpie der Reaktion



eignet sich deshalb folgende Kette:



Es ergaben sich EMK-Werte, die über 30 Stunden konstant blieben. Allerdings betrugen die Schwankungen um den Mittelwert bis zu $10^0/0$, ohne daß ein systematischer Gang zu beobachten gewesen wäre. Man erhält

$$\Delta G_1^\circ (\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{O}_4) = -4,0 \pm 0,4 \text{ kcal}.$$

Tabelle 1

Standardwerte der freien Reaktionsenthalpie für die Bildung von Doppeloxyden

Reaktion	$^\circ\text{C}$	$\Delta G^\circ \text{ kcal aus EMK-Messung}$	$\Delta G^\circ \text{ (Zitat)}$
$\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{NiAl}_2\text{O}_4$	1000	$-5,2 \pm 0,2$	$-5,0^1$
$\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{MgFe}_2\text{O}_4$	1000		$-4,5^2$
$\text{FeO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{FeCr}_2\text{O}_4$	1000 1870		$-8,2^3$ $-9,5^4$
$\text{CoO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CoAl}_2\text{O}_4$	1000	$-4,9 \pm 0,2$	
$\text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{NiCr}_2\text{O}_4$	1000	$-6,0 \pm 0,5$	
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Cu}_2\text{Al}_2\text{O}_4$	1000	$-4,0 \pm 0,4$	
$\text{CoO} + \text{CoTiO}_3 = \text{Co}_2\text{TiO}_4$	1200	$-2,0 \pm 0,4$	
$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4$	1000		$-7,5^6$

VI. Schlußbemerkung

Die Zahlenwerte für den Standardwert ΔG_1° der freien Bildungsenthalpie für die Reaktion (1), Oxyd (I) + Oxyd (II) = Doppeloxyd (I, II), sind in Tab. 1 zusammengefaßt und den aus anderen Meßmethoden gewonnenen Werten gegenübergestellt.

Die Schwierigkeit der Messungen liegt hauptsächlich in der Herstellung einer genügend inerten Atmosphäre, so daß man die Möglichkeit von Mischpotentialen ausschließen kann.

Allgemein kann man sagen, daß bei Spinellreaktionen vom Typ (1) für thermodynamische Abschätzungen der Wert $\Delta G_1^\circ = -5$ bis -6 kcal brauchbar erscheint.

Herrn Professor Dr. C. WAGNER danke ich herzlich für Anregungen und wertvolle Diskussionen, Frau KRÄMER für die Hilfe bei den Versuchen.

Untersuchungen an Thermoketten

IV. Messungen

Von

R. HAASE und H. SCHÖNERT

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 27. Februar 1960)

Methodik und Ergebnisse von EMK-Messungen an Thermoketten werden mitgeteilt. Es handelt sich um Thermoketten mit Silber–Silberhalogenid-Elektroden in wäßrigen Lösungen verschiedener Halogenide bei mehreren Konzentrationen und Temperaturen. Die Elektrolytlösungen sind bezüglich der Konzentration homogen. Demgemäß werden die „Anfangswerte“ der Thermokraft ermittelt. Die Messungen erstrecken sich über einen großen Konzentrations- und Temperaturbereich, wobei das Gebiet hoher Verdünnung besonders berücksichtigt wird.

1. Einleitung

Ziel unserer Messungen ist die Ermittlung von Überführungs-entropien einzelner Ionen nach dem früher^{1,2,3} beschriebenen Verfahren. Da bis jetzt noch keine zuverlässige Methode zur Bestimmung des Endwertes der Thermokraft einer Thermokette entwickelt worden ist, beschränken wir unsere experimentellen Untersuchungen zunächst auf die Messung der Anfangswerte der Thermokraft von Thermoketten. Wie die experimentellen Daten ausgewertet werden, soll in der folgenden Mitteilung dargelegt werden. Hier bringen wir nur kurz die Methodik und die Ergebnisse unserer Versuche⁴.

¹ R. HAASE, Z. physik. Chem. Neue Folge **11** (1957) 379.

² R. HAASE, Z. physik. Chem. Neue Folge **13** (1957) 21.

³ R. HAASE, Z. physik. Chem. Neue Folge **14** (1958) 292.

⁴ Näheres findet sich in folgenden Doktor- und Diplomarbeiten:

a) H. SCHÖNERT, Diss. Aachen 1958;

b) H. THUMM, Diplomarbeit Aachen 1958;

c) G. BEHREND, Diplomarbeit Aachen 1959;

d) C. WIRTH, Diplomarbeit Aachen 1959;

e) K. HOCH, Diplomarbeit Aachen 1959.

Die von uns untersuchten Thermoketten sind nach folgendem Phasenschema aufgebaut:

$$\begin{array}{ccccccccccccccc} \varphi & & & & & & & & & & & & \varphi + \Delta\varphi \\ | & Cu & | & Pt & | & Ag & | & AgX & | & MX_n(aq) & | & AgX & | & Ag & | & Pt & | & Cu & | \\ T_0 & T & T & T & T & T + \Delta T & T + \Delta T & T + \Delta T & T + \Delta T & T_0 \end{array} \quad (I)$$

Die obere Zeile dieses Schemas gibt den Wert des elektrischen Potentials an den äußeren Enden der beiden metallischen Ableitungen (Kupferdrähte) bei verschwindender Stromstärke. Die mittlere Zeile stellt das eigentliche Phasenschema dar. Dabei bedeutet AgX ein festes Silberhalogenid ($AgCl$; $AgBr$; AgI) und $MX_n(aq)$ eine wäßrige Lösung eines Halogenids (HCl , NH_4Cl , $LiCl$, $NaCl$, KCl , $RbCl$, $CsCl$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$; HBr , $NaBr$, KBr ; NaI , KI). Die untere Zeile schließlich zeigt die jeweilige (absolute) Temperatur der betreffenden Region der Thermokette an. T_0 ist die Zimmertemperatur, T bzw. $T + \Delta T$ die Temperatur der ersten bzw. zweiten Elektrode ($Pt | Ag | AgX$) nebst derjenigen der angrenzenden Elektrolytlösung.

Die EMK der Thermokette ist die bei verschwindender Stromstärke (Kompensationsschaltung) zwischen den beiden Endphasen (Kupferdrähten) bei Zimmertemperatur gemessene elektrische Potentialdifferenz. Sie beträgt nach obigem Schema $\Delta\varphi$. Der Grenzwert

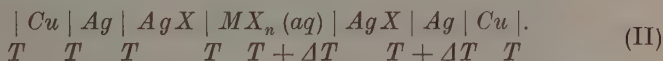
$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta\varphi}{\Delta T} \equiv \varepsilon \quad (1)$$

wird als *Thermokraft* der Thermokette bezeichnet. Derjenige Wert von ε , der bei einer hinsichtlich der Konzentration homogenen Lösung zu Beginn des Experimentes — wenn der SORÉT-Effekt noch nicht wirksam geworden ist — gefunden wird, heißt „Anfangswert der Thermokraft“ und erhält das Symbol ε_0 (früher^{2,3} mit ε_{hom} bezeichnet). Wir werden unten an einem Beispiel verifizieren, daß bei den Temperaturdifferenzen unserer Experimente die Beziehung

$$\varepsilon_0 = \frac{\Delta\varphi}{\Delta T} \text{ (homogene Lösung)} \quad (2)$$

innerhalb der Meßgenauigkeit erfüllt ist. Positive Werte von ε_0 bedeuten nach obigem, daß die wärmere Elektrode den positiven Pol darstellt.

Bei der Ableitung der Grundformeln¹ wurde ein einfacheres Phasenschema vorausgesetzt⁵:



Die Thermokraft dieser Thermokette ist nun aber dieselbe wie diejenige der Kette (I), da sich die durch das Zwischenschalten der Platindrähte und den Temperaturabfall von T auf T_0 in den Kupferdrähten erzeugten Potentialdifferenzen genau kompensieren. Demnach dürfen wir unsere früheren Gleichungen¹⁻³ auf die Thermokette (I) anwenden, wie wir dies in der folgenden Mitteilung tun werden.

2. Apparatur

Die Apparatur (Abb. 1) entspricht einem von TYRRELL und HOLLIS⁶ benutzten experimentellen Aufbau.

In jeder der beiden Halbzellen (Elektrodenräume), die verschieden temperiert sind, befindet sich die Elektrolytlösung der gewünschten Konzentration, in die jeweils mehrere Elektroden tauchen. Die Halbzellen werden durch in Glasmänteln umlaufende Thermostatenflüssigkeit temperiert. Die Temperaturen im Inneren der Lösung werden an BECKMANN-Thermometern mit Hundertstelgradteilung abgelesen.

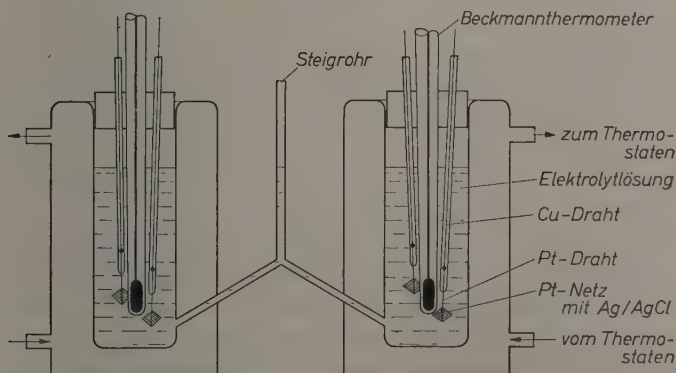


Abb. 1. Apparatur zur Messung des Anfangswertes der Thermokraft einer Thermokette vom Typ des Phasenschemas (I)

⁵ Vgl. ¹, S. 402.

⁶ H. J. V. TYRRELL and G. L. HOLLIS, Trans. Faraday Soc. 48 (1952) 893.

Erst nachdem sich zeitlich konstante Temperaturen eingestellt haben, wird der Überdruck im Steigrohr, das die beiden Lösungen voneinander trennt, aufgehoben, so daß die Verbindung zwischen den beiden Flüssigkeitsräumen hergestellt ist. Sofort nach der Vereinigung der beiden Lösungen wird nach der POGGENDORFFSchen Kompensationsmethode die Potentialdifferenz gemessen. Diese stellt also die EMK einer Thermokette dar, die eine bezüglich der Konzentration homogene Lösung enthält.

Die Temperaturkonstanz in den beiden Flüssigkeitsräumen beträgt etwa $\pm 0,005^\circ\text{C}$. Dies wird unter anderem dadurch ermöglicht, daß die ganze Apparatur in Filz gebettet ist.

Die Messung der EMK erfolgt mit Hilfe eines Kompensators nach FEUSSNER mit 6 Dekaden (Wolff, Berlin) und eines empfindlichen Galvanometers als Nullinstrument. Es wird entweder ein Lichtmarkengalvanometer (HLM 10) der Firma Hartmann & Braun (Frankfurt/Main) oder ein Spiegelgalvanometer (Modell 251 G) der Firma Norma (Frankfurt/Main) benutzt, je nach der erforderlichen Stromempfindlichkeit. Bei Lösungen mit höheren Konzentrationen als 0,003 n wird eine maximale Genauigkeit der EMK von rund $1 \cdot 10^{-5}$ Volt erreicht. Bei verdünnteren Lösungen ist infolge des großen Innenwiderstandes der galvanischen Kette die maximale Genauigkeit geringer, z. B. bei einer Konzentration von 0,0005 n nur noch etwa $3 \cdot 10^{-5}$ Volt. Die mittlere Genauigkeit unserer EMK-Messungen beträgt rund $2 \cdot 10^{-5}$ Volt.

Als Hilfsstromquelle bei diesem Kompensationsverfahren dient ein Akkumulator. Die Eichung geschieht mit Hilfe eines WESTON-Normalelementes, aufgestellt in einem Thermostaten.

Die Schaltung ist geerdet, damit unkontrollierbare Störungen vermieden werden können.

3. Elektroden

Zur Herstellung der Silber—Silberchlorid-Elektroden wird ein Platinnetz (etwa 1 cm^2) mit einem rund 5 cm langen Platindraht (Durchmesser 0,8 mm) in der Hitze zusammengeschmiedet, der Platindraht mit einem etwa 20 cm langen Kupferdraht als Ableitung verschweißt und in ein Glasrohr (Durchmesser 5 mm) eingeschmolzen, worauf die gesäuberte Platinnetzoberfläche mit einer in Wasser angerührten Paste aus Silberchlorat und Silberoxyd (1 : 9) bestrichen, langsam auf 400 bis 500°C erhitzt und etwa eine Viertelstunde bei

dieser Temperatur gehalten wird. Dabei wird Silberchlorat zu Silberchlorid und Silberoxyd zu Silber reduziert. Der Vorgang des Auftragens der Paste und des Glühens wird wiederholt, damit sich ein möglichst dichter Überzug aus Silber und Silberchlorid auf dem Platinnetz bildet.

Die Herstellung der Silber—Silberbromid- bzw. Silber—Silberjodid-Elektroden geschieht auf ähnliche Weise. An die Stelle des Silberchlorats in der Paste tritt jetzt Silberbromid bzw. Silberjodid, das beim Glühen unverändert bleibt.

Für jede Konzentration der Elektrolytlösung werden neu hergestellte Elektroden verwendet, die vor der Messung mit den zugehörigen Lösungen etwa 12 Stunden in Berührung gebracht werden, damit sich das Gleichgewicht einstellen kann.

4. Substanzen

Das verwendete Wasser stammt aus einer Bidestillierapparatur aus Quarz (Heraeus, Hanau) und hat eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von 1 bis 1,5 Mikrosiemens.

Das Silberoxyd wird aus wäßrigen Lösungen von Silbernitrat (p.a., Merck, Darmstadt) mit Natriumhydroxyd (p.a., Merck, Darmstadt) ausgefällt. Das Silberchlorat wird entweder als „purum“ oder „purissimum“ von der Firma Fluka (Buchs/Schweiz) bezogen oder aus Silberoxyd und Chlorsäure hergestellt. In beiden Fällen wird es in bidestilliertem Wasser mehrmals umkristallisiert. Silberbromid bzw. Silberjodid wird durch Ausfällen aus wäßrigen Lösungen von Silbernitrat (p.a.) mit Kaliumbromid (p.a.) bzw. Kaliumjodid (p.a.) gewonnen.

Alle übrigen Substanzen stammen direkt aus dem Handel (Merck, Darmstadt), wobei der höchstmögliche Reinheitsgrad gewählt worden ist. In denjenigen Fällen, bei denen Verunreinigungen in Kauf genommen werden müssen (wie etwa bei $LiCl$, $NaBr$ oder NaJ), haben wir uns durch systematischen Zusatz von Verunreinigungen in den zu erwartenden Mengen davon überzeugt, daß die durch solche Zusätze bewirkten Änderungen der EMK-Werte innerhalb der Meßgenauigkeit unserer Versuche liegen.

Die Herstellung der Lösungen erfolgt durch Einwaage der Substanzen. (Bei HCl und HBr wird eine Stammlösung aus den p.a.-Lösungen des Handels hergestellt und deren Gehalt gravimetrisch

bestimmt.) Man erhält dann die Konzentrationsangaben direkt in der temperaturunabhängigen Konzentrationsvariablen m („Molarität“), die definiert ist als der Quotient

$$\frac{\text{Mole des gelösten Elektrolyten [mol]}}{\text{Masse des Wassers [kg]}} ,$$

also in den hier benutzten Einheiten die Dimension mol kg^{-1} hat.

5. Meßverfahren

Nach Temperieren der Flüssigkeitsräume und Gleichgewichtseinstellung zwischen Elektroden und Lösungen (siehe oben) wird der Überdruck im Steigrohr langsam vermindert, so daß sich die beiden

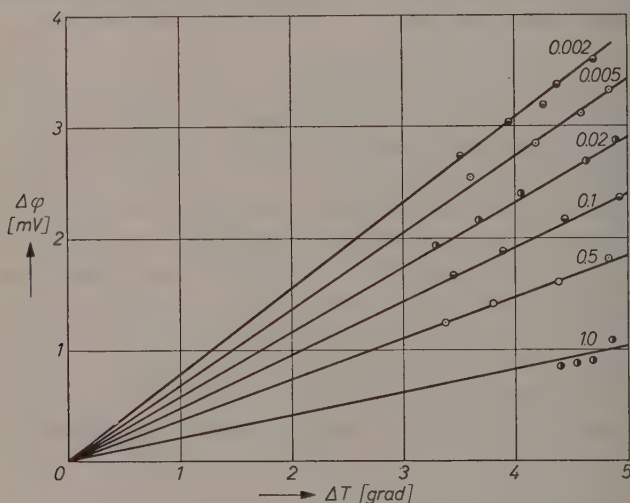


Abb. 2. EMK ($\Delta\phi$) der Thermokette (III) als Funktion der Temperaturdifferenz (ΔT) bei konstanter mittlerer Temperatur (25°C). Parameter der Kurvenschar ist die Molarität m von KCl in der Lösung (Einheit mol kg^{-1})

Flüssigkeiten vereinigen können. Während des allmählichen Aufstiegs der Flüssigkeit im Steigrohr wird die EMK-Messung durchgeführt. In jedem Flüssigkeitsraum befinden sich (in verschiedenen Höhen) 3 Elektroden. Die Potentialdifferenz zwischen jeder der drei Elektroden in der ersten Halbzelle gegen jede der drei Elektroden in der zweiten Halbzelle wird bestimmt. Außerdem wird in einem erneuten Versuch die Richtung des Temperaturgefälles umgekehrt. Sodann

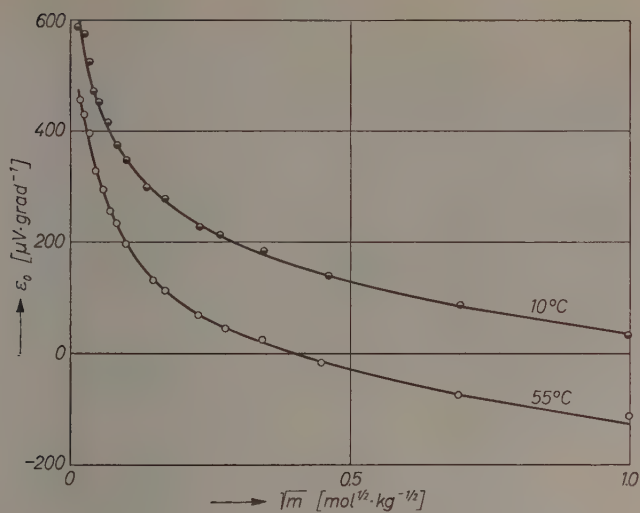


Abb.3. ε_0 -Werte für HCl als Funktion von \sqrt{m} (m = Molarität von HCl) bei zwei verschiedenen mittleren Temperaturen (10 und 55°C)

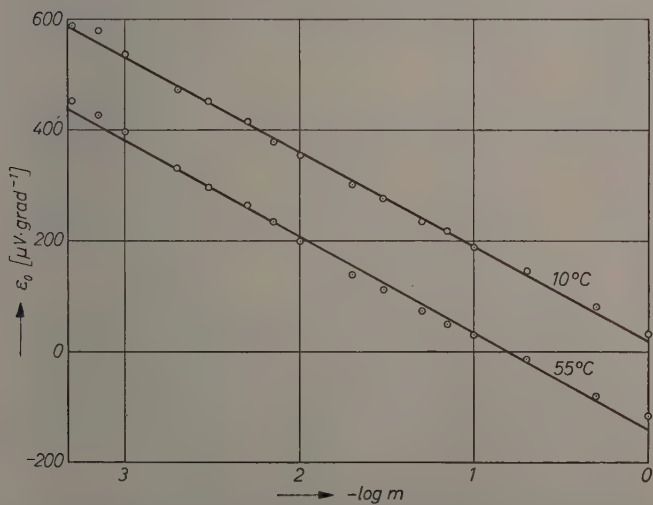


Abb.4. ε_0 -Werte für HCl als Funktion von $\log m$ (dieselben Meßwerte wie in Abb.3)

Tabelle 1. ε_0 -Werte in $\mu V \cdot \text{grad}^{-1}$ für HCl bei verschiedenen mittleren Temperaturen und mehreren Molaritäten (m)

m [mol \cdot kg $^{-1}$]	10°C	25°C	40°C	55°C
0,0005	591	532	500	452
0,0007	582	513	465	429
0,001	538	479	441	398
0,002	473	423	376	331
0,003	451	385	336	297
0,005	415	348	307	264
0,007	377	320	274	233
0,01	354	290	237	197
0,02	301	234	188	137
0,03	276	208	156	110
0,05	234	168	121	71
0,07	217	143	97	48
0,1	189	127	75	28
0,2	146	82	30	— 15
0,5	80	22	— 37	— 82
1,0	30	— 21	— 72	— 117
2,0	— 22	— 55	—	—

Tabelle 2. ε_0 -Werte in $\mu V \cdot \text{grad}^{-1}$ für $LiCl$ bei verschiedenen mittleren Temperaturen und mehreren Molaritäten (m)

m [mol \cdot kg $^{-1}$]	10°C	25°C	40°C	55°C
0,0005	1218	900	872	826
0,00075	—	874	—	—
0,001	1006	848	806	758
0,0025	—	780	—	—
0,005	769	725	713	685
0,0075	—	695	—	—
0,01	681	676	657	625
0,02	—	620	—	—
0,025	—	591	—	—
0,05	563	542	532	507
0,075	—	512	—	—
0,1	499	498	467	448
0,25	—	417	—	—
0,5	369	364	343	330
0,75	339	327	305	296
1,0	305	304	289	292

wird über alle Messungen gemittelt. Auf diese Weise werden geometrische, thermische oder elektrische Asymmetrien der Elektrodenanordnung weitgehend ausgeschaltet.

Tabelle 3. ε_0 -Werte in $\mu V \cdot \text{grad}^{-1}$ für KCl bei verschiedenen mittleren Temperaturen und mehreren Molaritäten (m)

$m [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$	10°C	25°C	40°C	55°C
0,001	875	843	790	760
0,002	816	771	733	700
0,003	782	740	704	670
0,005	722	688	656	627
0,01	654	643	624	585
0,02	612	593	569	536
0,03	585	566	540	503
0,05	550	531	502	462
0,1	524	488	454	413
0,2	477	445	401	361
0,5	417	375	333	293
1,0	357	313	275	233
2,0	262	203	171	—

Tabelle 4. ε_0 -Werte in $\mu V \cdot \text{grad}^{-1}$ für $RbCl$ bei verschiedenen mittleren Temperaturen und mehreren Molaritäten (m)

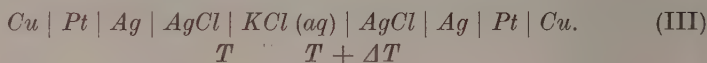
$m [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$	10°C	25°C	40°C	55°C
0,0005	895	851	813	772
0,00075	—	820	—	—
0,001	842	801	762	724
0,002	—	744	—	—
0,003	748	709	671	635
0,005	—	666	—	—
0,0075	—	637	—	—
0,01	654	611	571	536
0,025	—	539	—	—
0,05	531	485	445	405
0,075	—	451	—	—
0,1	469	428	389	361

Auf Grund der Fehler bei der Einwaage, der Temperaturkonstanz und der EMK-Messung (vgl. oben) ergibt sich für die Einzelmessungen einer Thermokraft (ε_0) ein relativer mittlerer Fehler von rund 0,5%. Der Maximalfehler für die Gesamtheit der ε_0 -Werte beträgt etwa 3%.

6. Ergebnisse

Bei der Mitteilung der Ergebnisse bedienen wir uns einer abgekürzten Ausdrucksweise. Wenn wir z. B. von den ε_0 -Werten für KCl

sprechen, meinen wir die Anfangswerte der Thermokraft der Thermokette [vgl. das Phasenschema (I)]



Als „mittlere Temperatur“ einer solchen Thermokette bezeichnen wir die Größe $T + \frac{1}{2} \Delta T$ (meist umgerechnet in die Celsius-Skala).

Abb. 2 zeigt, daß bei den hier auftretenden Temperaturdifferenzen, die 5°C nicht übersteigen, die EMK ($\Delta\varphi$) linear vom Temperaturunterschied zwischen den beiden Halbzellen (ΔT) abhängt, wenn man vorgegebene Werte der mittleren Temperatur und der Konzentration des Elektrolyten betrachtet. Wir dürfen also Gl. (2) zur Ermittlung der Anfangswerte der Thermokraft (ε_0) benutzen.

Tabelle 5. ε_0 -Werte in $\mu\text{V} \cdot \text{grad}^{-1}$ für CsCl bei verschiedenen mittleren Temperaturen und mehreren Molaritäten (m)

$m [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$	10°C	25°C	40°C	55°C
0,0005	893	850	812	772
0,00075	—	816	—	—
0,001	840	798	760	723
0,002	—	744	—	—
0,003	752	710	671	634
0,005	—	663	—	—
0,0075	—	632	—	—
0,01	653	612	570	537
0,025	—	538	—	—
0,05	527	485	442	395
0,075	—	449	—	—
0,1	468	426	389	358

Abb. 3 und 4 geben typische Kurven für ε_0 als Funktion der Elektrolytkonzentration bei zwei verschiedenen mittleren Temperaturen wieder. Die Kurve für 55°C zeigt deutlich eine Vorzeichenumkehr der Größe ε_0 : Die wärmere Elektrode, die bei kleinen Konzentrationen der positive Pol ist, stellt bei höheren Konzentrationen den negativen Pol dar.

⁷ H. J. V. TYRRELL and R. COLLEDGE, Trans. Faraday Soc. 50 (1954) 1056.

Tabelle 6. ε_0 -Werte in $\mu V \cdot \text{grad}^{-1}$ für verschiedene Elektrolyte bei mehreren Molaritäten (m) bei einer mittleren Temperatur von 25°C

$m[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$	NH_4Cl	NaCl	CaCl_2	SrCl_2	BaCl_2	HBr	NaBr	KBr	NaJ	KJ
0,0005	903	874	787,4	778,0	759,0	628,4	1031,3	1029,9	—	—
0,0007	889	843	—	—	—	—	—	—	—	—
0,00075	—	—	756,0	745,1	728,4	639,6	1001,4	992,3	—	—
0,001	851	825	735,0	724,9	706,1	604,5	971,5	983,9	—	1071,8
0,002	—	765	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0025	—	—	660,5	650,5	634,8	579,3	902,6	909,8	976,8	991,2
0,003	767	730	—	—	—	—	—	—	—	—
0,005	728	689	607,5	599,5	580,0	484,2	842,2	843,1	915,2	950,2
0,007	702	662	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0075	—	—	575,2	555,1	544,8	446,8	800,2	804,8	867,1	904,9
0,01	671	631	553,3	544,0	525,0	437,7	782,6	791,1	866,6	889,0
0,02	616	574	499,8	487,0	470,2	371,9	716,3	735,1	—	—
0,025	—	—	484,4	470,0	452,5	—	—	—	809,3	826,4
0,03	586	542	—	—	—	—	—	—	—	—
0,05	548	499	427,8	417,7	398,0	311,3	636,4	658,1	756,8	782,7
0,07	515	470	—	—	—	—	—	—	—	—
0,075	—	—	388,4	384,6	375,0	281,5	615,4	628,0	724,1	756,3
0,1	493	442	376,1	367,5	355,0	260,2	585,3	609,1	710,8	721,7
0,2	444	386	—	—	—	200,4	516,2	537,6	—	—
0,25	—	—	294,9	277,4	277,2	—	—	—	632,9	654,1
0,5	377	305	246,5	215,7	194,8	161,1	451,3	473,3	570,0	585,6
0,75	—	—	197,1	180,8	145,3	114,2	391,8	433,9	—	—
1,0	326	237	158,7	132,0	48,7	104,2	372,1	400,2	—	—
2,0	274	155	—	—	—	—	—	—	—	—

In den Tabellen sind alle Meßwerte zusammengestellt. Die Übereinstimmung mit den Literaturwerten, besonders mit den sorgfältigen Untersuchungen von TYRRELL^{6,7}, ist gut. Allerdings stehen nur in wenigen Fällen Vergleichswerte in der Literatur zur Verfügung.

Herrn Prof. Dr. E. JENCKEL, den verstorbenen Institutsdirektor, gilt unser Dank für die großzügige Bereitstellung von Raum und Mitteln.

Bei den Messungen halfen uns Fräulein Dipl.-Chem. C. WIRTH, Herr Dipl.-Chem. G. BEHREND, Herrn Dipl.-Phys. K. HOCH und Herr Dipl.-Chem. H. THUMM. Herr K. HOCH stellte Abbildungen und Tabellen zusammen. Ihnen allen danken wir herzlich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Studies on Kinetics of Addition of Secondary Amines to Acrylic Esters

By

K. L. MALLIK and M. N. DAS

Chemistry Department, Jadavpur University, Calcutta—32, India

With 4 Figures

(Received February 17, 1960)

The addition of ammonia and of various amines to acrylic esters have been widely investigated as a means of producing β -alanine and its *N*-substituted derivatives. With primary and secondary aliphatic and heterocyclic amines the reaction proceeds readily, but increasing molecular weight and branching of the amine tend to slow down the reaction. Aromatic amines are much less reactive and addition occurs in presence of acidic catalysts like acetic acid, stannic chloride or aluminium chloride, and even then only at a relatively high temperature¹. Basic catalysts are also reported to promote the addition of an amine to the double bond in acrylic esters². Methacrylic esters are much less reactive than their acrylic counterparts. The addition of amines to acrylic esters has been widely used for synthesis of various organic compounds³. CRITCHFIELD, FUNK and JOHNSON⁴ utilized the addition of morpholine to acrylic and methacrylic esters for the estimation of these compounds.

The nitrogen of the amine always attaches itself to the β -carbon atom, unless the β -carbon is attached to a stronger conjugated system.

¹ P. L. COUTHICK and R. T. CROUCH, *J. Amer. chem. Soc.* **75** (1953) 3413; W. S. JOHNSON, E. L. WROCH and B. G. BUELL, *ibid.* **71** (1949) 1901; C. D. HURD and S. HAYNO, *ibid.* **74** (1952) 5889.

² R. C. ELDEFELD, W. J. WALTER et al., *J. Amer. chem. Soc.* **68** (1946) 1259.

³ Riddle, "Monomeric Acrylic Esters", Reinhold Publishing Corp., 1954.

⁴ CRITCHFIELD, FUNK and W. S. JOHNSON, *Analytic. Chem.* **23** (1956) 76.

Thus with benzoyl acrylic ester, morpholine, piperazine or benzylamine adds to the carbon-carbon double bond, the nitrogen of the amine attaching itself to the carbon atom which is in α -position to the carbalkoxyl group, i.e., in β -position to the benzoyl group⁵. It has generally been held that the addition of an amine to the carbon-carbon double bond in an unsaturated ketone or acid or ester occurs by way of 1,4 addition. No systematic kinetic studies whatsoever appear to have been conducted on the reaction. The purpose of the present work has been to study the reaction kinetics and hence the mechanism of the addition of secondary amines to acrylic and methacrylic esters in methanol solution. The results of the investigations are recorded here.

Experimental

Materials

Acrylic esters. Acrylic esters were purified by first removing the inhibitor by washing twice with about a 5% sodium hydroxide—20% sodium chloride solution. After washing the acrylic esters with this alkaline solution, they were washed with distilled water until the aqueous layer after agitation with the monomer was no longer alkaline. After drying with calcium chloride the samples were fractionally distilled under reduced pressure in an all glass apparatus.

Amines. Analytical grade morpholine and piperidine were used without further treatment.

Methanol. Extrapure methanol (E. Merck) was used as the reaction medium without any further treatment.

Solutions

Solutions of acrylic esters in methanol were made by accurately weighing out the ester into a measuring flask. The solutions of the amines (0.01 to 0.10 M) were standardised with hydrochloric acid in butanol with thymol blue as indicator. 0.01 to 0.025 N hydrochloric acid in butanol was used for the titration, being standardised against mercuric oxide after conversion to acetate⁶.

1 ml *N HCl* = 0.1083 gm. mercuric oxide.

⁵ N. H. CROMWELL, P. L. CRAGER and K. E. COOK, J. Amer. chem. Soc. **78** (1956) 4412; N. H. CROMWELL, and K. E. COOK, J. org. Chemistry **23** (1958) 1327.

⁶ M. N. DAS, Analytic. Chem. **25** (1953) 1406.

Kinetic measurements

The reaction rates were measured at $45^{\circ} \pm 0.05^{\circ}\text{C}$. The solutions of the reactants of desired concentrations were separately prepared in Jena bottles with glass stoppers (100 ml) and kept in the thermostat to attain bath temperature. Equal volumes of each were then mixed together in a Jena bottle and the reaction was followed by withdrawing 5 or 10 ml. portions of the reaction mixture and analyzing by the procedure described below.

Analytical

A secondary amine like morpholine or piperidine reacts with an acrylic ester to form a tertiary amine. The reaction can be followed by measuring the tertiary amine formed at any stage and this has been achieved by acetylating the excess secondary amine present with acetic anhydride to form the corresponding amide which behaves as a neutral compound⁴. If the reaction mixture is now titrated with hydrochloric acid, the acid titer which corresponds to the tertiary amine formed, is a direct measure of the extent of the reaction. This analytical method can be expected to be successfully employed for kinetic measurements, only if the acetylation of the secondary amine is sufficiently rapid so that during this procedure no substantial addition of the amine to the acrylate occurs. To test this, 5 ml. of 0.05 M solution of morpholine in methanol was treated with about 1 ml. acetic anhydride and then titrated with standard hydrochloric acid in butanol, using thymol blue as indicator. The acetylation was found to be complete in less than two minutes, as indicated by the fact that a drop of hydrochloric acid added to the mixture, imparted a distinct acid colour to the indicator. Most of the secondary amine is, therefore, acetylated in less than a minute, and hence this method of analysis can be regarded as very suitable for following the reaction. For this purpose, 5 or 10 ml. of the reaction mixture was withdrawn into a beaker and treated with about 1 ml. of acetic anhydride. After two minutes, the solution was titrated with hydrochloric acid in butanol, using thymol blue as indicator. The end point is marked by a sharp colour change from yellow to pink, and the acid titer directly gives the amount of amine that has reacted with the acrylate.

For runs carried out in presence of perchloric acid, due correction was applied to the titer by taking into account the acid already present

in the reaction mixture. Similar corrections had to be applied when the reaction was allowed to take place in presence of bases.

For the runs carried out with morpholine hydrochloride, the titration was performed, after acetylation, with standard sodium acetate solution in ethylene glycol-butanol. Due to acetylation of the secondary amine, free hydrochloric acid is liberated which is titrated with sodium acetate. If any addition occurs forming a tertiary amine, the sodium acetate titer should continually decrease with time.

Results

Addition of morpholine and of piperidine to acrylic esters in methanol

Kinetic measurements were carried out on the addition of morpholine to methyl, ethyl and butyl acrylates in methanol solution at 45°C. using 0.01 to 0.05 M reactants. The kinetic results as shown in

Fig.1 to 4, indicate excellent agreement with second order kinetics according to the relationship

$$kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$$

where 'a' represents the initial concentration of each reactant. Some experiments were also carried out with non-equivalent concentrations of the reactants and the kinetic results indicate agreement with second order kinetics, according to the relationship

$$kt = \frac{2.303}{a-b} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \text{ where 'a' and 'b'}$$

represent the concentrations of acrylate and amine respectively.

The rate constants obtained from different runs are shown in Tables 1, 2 and 3 (Fig.1 to 4) for methyl, ethyl and butyl acrylates respectively. It will be seen from the tables that the rate constants for ethyl and butyl

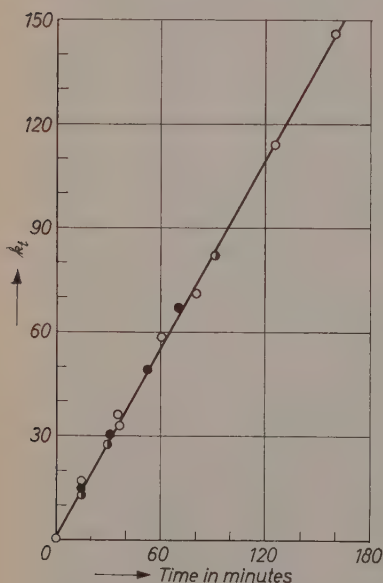


Fig.1. Reaction between Morpholine and Methyl Acrylate in Methanol at 45°C. ○ 0.01 M reactants; ● 0.025 M reactants; ○ 0.050 M reactants

acrylates are practically identical (0.74 to 0.78 liter mole $^{-1}$ min. $^{-1}$), the values being appreciably lower than that for methyl acrylate (0.92 liter mole $^{-1}$ min. $^{-1}$).

The addition of piperidine has been studied at 45°C . only with methyl acrylate, and it has been found that the rate of addition is much faster than that for morpholine. Using the reactants at 0.04 M concentrations nearly 90% addition occurs in 15 minutes, the reaction being obviously too fast for accurate kinetic measurements by the

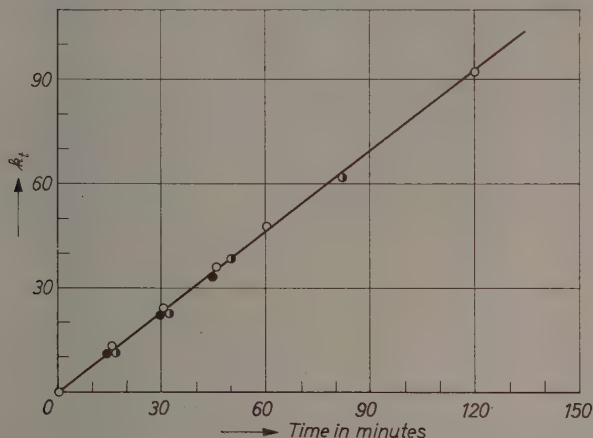


Fig. 2. Reaction between Morpholine and Ethyl Acrylate (E. A) in methanol at 45°C . \circ 0.025 M reactants; \bullet 0.050 M reactants; \circ 0.025 M E. A and 0.011 M Morpholine

present analytical method. At lower concentrations of the reactants (0.005 M), however, the reaction proceeds at a more convenient speed, and is fairly amenable to kinetic studies. The rate constant as determined under these conditions comes out to be 16.0 liter mole $^{-1}$ min. $^{-1}$ at 45°C . The much faster rate of addition for piperidine is presumably associated with its higher base strength as compared with morpholine.

Addition of morpholine to methyl acrylate in presence of added substances

The reaction rate for the addition of morpholine to methyl acrylate in methanol at 45°C . was measured in presence of various added substances, e.g., acids, bases, peroxide and hydroquinone. The results are discussed below.

Effect of acids

Perchloric acid added in very low concentration (0.008 M) is without any effect on the rate of reaction, using the reactants at 0.05 M concentration. But presence of 0.01 M perchloric acid in the reaction mixture containing 0.05 M reactants causes a marked deceleration in the addition rate. The reaction apparently deviates from second

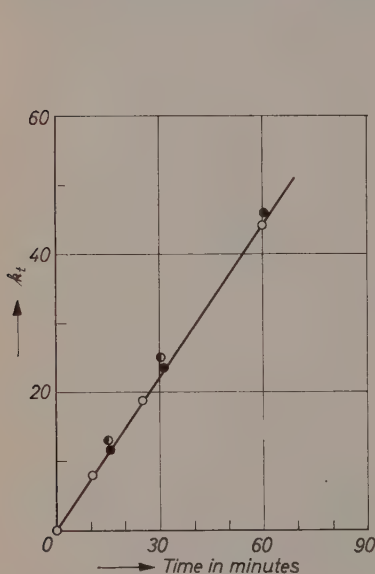


Fig. 3

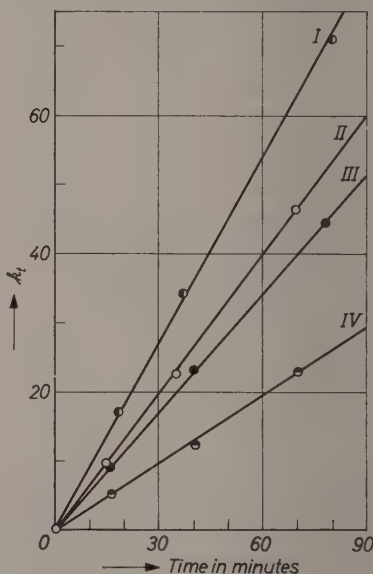


Fig. 4

Fig. 3. Reaction between Butyl Acrylate and Morpholine in Methanol at 45°C. ○ 0.05 M reactants; ◐ 0.025 M reactants; ● 0.05 M Butyl Acrylate and 0.022 M Morpholine

Fig. 4. Reaction between 0.05 M Morpholine and 0.05 M Methyl Acrylate in Methanol-Benzene media at 45°C. I Pure MeOH; II 4:1 MeOH-Benzene; III 3:1 MeOH-Benzene; IV 1:1 MeOH-Benzene

order kinetics, if 'b' is taken to be equal to the total amount of the amine. As a matter of fact, the part of the amine that has been neutralized by perchloric acid does not take part in the reaction, and if this decrease in the concentration of the free amine be taken into account, second order kinetics is observed, the bimolecular rate constant being $0.94 \text{ liter mole}^{-1} \text{ min.}^{-1}$ (Table 4). The addition of an

Table 1. *Reaction between Methyl Acrylate and Morpholine in Methanol at 45°C.*

Concentration of the reactants (mole per liter)		Rate constant k liter mole ⁻¹ min. ⁻¹
Methyl Acrylate	Morpholine	
0.05	0.05	0.92
0.025	0.025	0.92
0.05	0.022	0.91
0.01	0.01	0.92
0.025	0.011	0.91

Table 2. *Reaction between Ethyl Acrylate and Morpholine in Methanol at 45°C.*

Concentration of the reactants (moles per liter)		Rate constant k liter mole ⁻¹ min. ⁻¹
Ethyl Acrylate	Morpholine	
0.05	0.05	0.76
0.025	0.025	0.78
0.025	0.11	0.76

Table 3. *Reaction between Butyl Acrylate and Morpholine in Methanol at 45°C.*

Concentration of the reactants (moles per liter)		Rate constant k liter mole ⁻¹ min. ⁻¹
Butyl Acrylate	Morpholine	
0.05	0.05	0.74
0.025	0.025	0.75
0.05	0.022	0.74

equivalent amount of perchloric acid to the amine completely inhibits the reaction. Thus no addition was observed to occur when 0.01 M reactants with 0.01 M perchloric acid were kept at 45°C. even for several hours. Using 0.025 M acrylate and 0.02 M morpholine hydrochloride similarly failed to produce any reaction. No reaction was found to occur between 0.05 M reactants in presence of 0.08 M acetic acid. It may also be mentioned in this connection that using glacial acetic acid as the solvent, no reaction has been found to occur between morpholine and methyl acrylate.

The results stated above indicate that it is not the aminium ion but the free amine which adds to the double bond of the acrylate.

This is, however, contrary to the observations of CRITCHFIELD, FUNK and JOHNSON⁴ who found marked catalysis of morpholine addition to ethyl crotonate and to methyl methacrylate by acetic and hydrochloric acids. Acetic acid has also been used as a catalyst for addition of aromatic amines to acrylic esters, the rate being very slow in absence of the catalyst¹. These reactions, however, were carried out in bulk and not in solution, as in the present case.

Effect of bases

The addition of morpholine to methyl acrylate in methanol at 45° was also studied in presence of bases, e.g., sodium methoxide, a tertiary amine like triethanolamine and sodium acetate, thereby increasing the concentration of total base but keeping morpholine concentration constant. None of these bases produced any effect on the reaction rate in methanol showing general absence of base catalysis. The rate constants in presence of various bases are shown in Table 4.

Effect of peroxide and hydroquinone

0.05 M reactants were allowed to react in methanol in presence of lauroyl peroxide (0.07 gm./100 ml.). The reaction rate was, however, found to be absolutely unaffected. Similarly no change in reaction

Table 4. *Reaction of Methyl Acrylate and Morpholine in Methanol in Presence of Added Substances at 45°C.*

Concentration of reactants (Moles per liter)		Added substances with concentrations in reaction mixture	Rate constant k liter mole ⁻¹ min ⁻¹
Methyl acrylate	Morpholine		
0.05	0.05	(0.08 M) acetic acid	No reaction in 4 hours
0.05	0.05	(0.0008 M) perchloric acid	0.92
0.01	0.01	(0.01 M) perchloric acid	No reaction
0.05	0.05	(0.01 M) perchloric acid	0.94
0.05	0.05	(0.005 M) sodium acetate	0.92
0.025	0.025	(0.0027 M) sodium methoxide	0.90
0.025	0.025	(0.0051 M) sodium methoxide	0.91
0.05	0.05	(0.01 M) triethanolamine	0.92
0.05	0.05	(0.07 g./100 ml.) lauroyl peroxide	0.91
0.05	0.05	(0.1 g./100 ml.) hydroquinone	0.93

rate was observed in presence of hydroquinone (0.1 gm./100 ml.), using 0.05 M reactants as shown in Table 4. The results show complete absence of any free radical mechanism operating in the reaction.

Effect of medium

The rate of reaction of methyl acrylate and morpholine has been studied in methanol-benzene media. With increase in percentage of benzene in the solvent the rate of reaction falls appreciably as shown in Table 5. In pure benzene no addition occurs.

The fall in reaction rate with increasing proportions of benzene in the solvent is presumably associated with the decrease in dielectric constant but no specific evidence of any type of ionic mechanism has been obtained. No reaction has been found to occur in pure benzene.

Table 5. *Reaction between Methyl Acrylate and Morpholine in Methanol-Benzene media at 45°C.*

Concentration of reactants (equimolar). M	Solvent ratio (volume) Methanol : Benzene	Rate constant k liter mole ⁻¹ min. ⁻¹
0.05	Pure methanol	0.92
0.05	4 : 1	0.66
0.05	3 : 1	0.57
0.05	1 : 1	0.32
0.05	Pure benzene	No reaction

Addition of morpholine and piperidine to methyl methacrylate in methanol at 45°C.

Methyl methacrylate reacts very slowly with morpholine and no reaction can be detected with low concentrations of the reactants (0.1 or below). With higher concentrations of methyl methacrylate (0.93 M) and of morpholine (0.12 M) in methanol only 3% of the base was found to react after two and half hours at 45°C.

Piperidine also adds rather slowly to methyl methacrylate though the reaction is faster than with morpholine. Using 0.05 M reactants in methanol only 3.5% reaction was found to occur in half an hour. The

addition of both morpholine and piperidine to methyl methacrylate is apparently retarded in presence of perchloric acid. This is undoubtedly due to the removal of free amine by way of neutralization.

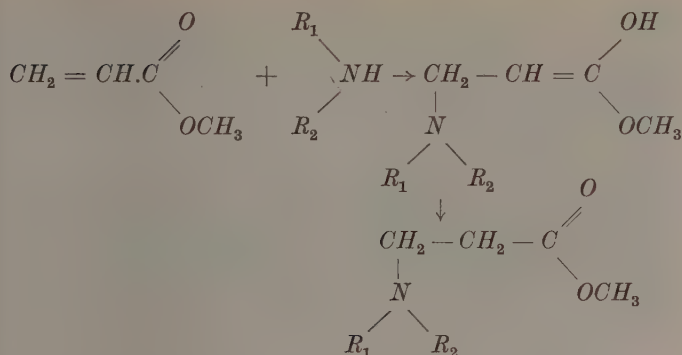
Discussion

The addition of morpholine and of piperidine to methyl acrylate has been found to be a very clean reaction showing second-order kinetics. The reaction with piperidine is about seventeen times faster than with morpholine. This obviously arises from the much higher base strength of piperidine, the value of pK_B for this base being 2.86, as compared with the value of 6.19 for morpholine in water. Methyl methacrylate reacts very slowly with morpholine in methanol at 45°C., and with piperidine also, the reaction, though faster than with morpholine, is slow enough.

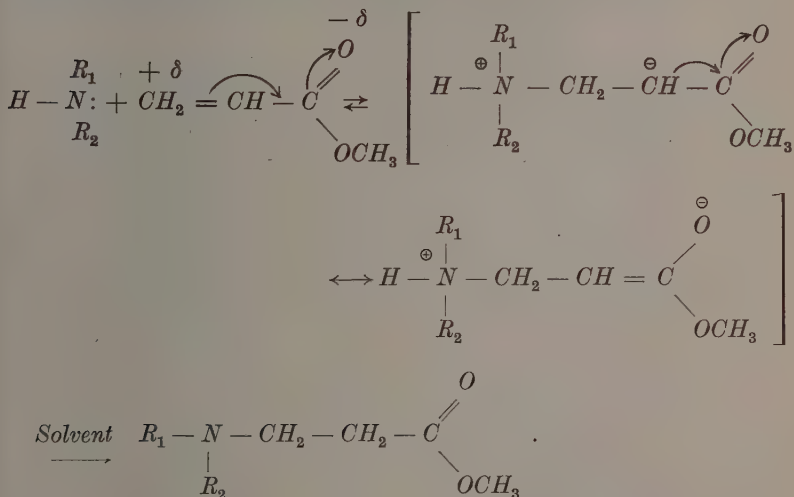
The addition is not catalyzed by acetic or perchloric acid. On the contrary, there is an apparent retardation of the observed reaction rate. This is, however, not due to any real retarding effect, but simply results from the removal of a part of the free amine by neutralization. The perchlorate of the base has no reaction on the acrylate. This conclusively proves that the aminium ion is not involved in the reaction, but the free amine. The reaction is not catalyzed by any base, like methoxide, a tertiary amine or acetate ion, showing absence of base-catalysis in methanol solution. Peroxide and hydroquinone are, as expected, without any effect on reaction rate, ruling out the possibility of any contribution of free radicals to the overall reaction.

The absence of catalysis by acids is contrary to the observation made by other workers, who found that acetic and hydrochloric acids and also Lewis acids strongly catalyze the addition of amines to acrylic and methacrylic esters¹. Perhaps at higher temperature in absence of solvent, acid-catalysis comes into play, and such were the conditions mostly used by them.

Amines are typical nucleophilic reagents and do not normally add to the carbon-carbon double bond. But like similar other nucleophilic addenda, e.g., thiols, hydrocyanic acid, sodium bisulfite etc., amines can add nucleophilically to a carbon-carbon double bond, when it is conjugated with a carbonyl group, as in acrylic esters. The kinetic results reported above indicate that in methanol medium the amine adds molecularly to the double bond. Perhaps the reaction proceeds by way of 1,4-addition, as shown below.



Alternatively, the addition may also occur as follows:



A similar mechanism has been suggested⁷ for addition of a primary amine to acrylonitrile, though the participation of the ion $\text{R} - \text{N}^- : \text{H}$ as the reactive species has also been considered.

In the present case, a mechanism involving the anion derived from the amine seems to be ruled out by the observation that the reaction is not catalyzed even by a strong base like methoxide which

⁷ ALEXANDER, "Principles of Ionic Organic Reactions", John Wiley, 1950, p. 152.

can reasonably be expected to facilitate the formation of such a negative ion from the amine. The kinetic results reported above strongly indicate that in methanol solution, the reaction occurs via molecular addition of the amine.

Synopsis

The addition of morpholine to methyl, ethyl and butyl acrylates in methanol at 45°C. has been found to be a very clean reaction showing second order kinetics. The reaction with piperidine is faster than with morpholine.

The reaction is retarded by perchloric acid and this arises from the fact that a part of the amine is deactivated by neutralization. The rate of addition is unaffected by a base.

The rate of reaction of methyl acrylate and morpholine has been studied in methanol-benzene medium. With increase in percentage of benzene in the solvent the rate of reaction falls progressively and in pure benzene no addition occurs.

The reaction with methyl methacrylate is very much slower than with the acrylic esters.

The kinetic results indicate that the reaction occurs by way of molecular addition of the amine.

Das Gleichgewicht salpetrige Säure—Stickoxydkation im System Schwefelsäure—Wasser*

Von

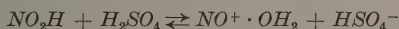
F. SEEL und R. WINKLER

Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. März 1960)

Lösungen von Natriumnitrit in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen zeigen im UV je nach den Konzentrationsverhältnissen die stark strukturierte Bande der salpetrigen Säure, die strukturlose Bande des hydratisierten Stickoxydkations, oder Überlagerungen dieser beiden Banden. Die Blauverschiebung der Banden, welche bei Erhöhung der Schwefelsäure-Konzentration zu beobachten ist, kann durch eine $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung der Salpetrigsäure-Molekel und eine Anregung des hydratisierten Nitrosyl-Ions durch Elektronenüberführung erklärt werden. Unter Berücksichtigung der Bandenverschiebung konnte für die Lage des Gleichgewichtes



die Beziehung

$$\log \frac{c_{\text{HNO}_2}}{c_{\text{NO}^+}} = C_0 + 7,86$$

gefunden werden. Salpetrige Säure verhält sich demnach in konzentrierter Schwefelsäure wie eine Base vom Triphenylcarbinol-Typ.

1. Einleitung

Das Verhalten der salpetrigen Säure in Schwefelsäure verschiedenen Wassergehaltes war bis in die jüngste Zeit Gegenstand eingehender physikalisch-chemischer Untersuchungen. Das Interesse hierfür wurde zunächst durch das Bleikammerv Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure erweckt, das zeigte, daß die unbeständige salpetrige Säure in Form ihres gemischten Säureanhydrids

* XII. Mitteilung der Reihe „Die Chemie des Nitrosyl-Ions“.

XI: F. SEEL und H. SAUER, Z. anorg. allg. Chem. **292** (1951) 1.

mit Schwefelsäure (Nitrosylschwefelsäure) stabilisiert werden kann¹. Über die Beständigkeit der Nitrosylschwefelsäure in *wasserhaltigen* Schwefelsäurelösungen wurden zunächst unterschiedliche Angaben gemacht. RASCHIG² beobachtete, daß sich die „blaue Schwefelsäure“ nur in hochkonzentrierten Schwefelsäure-Wasser-Mischungen bildet und schloß daraus, daß Nitrosylschwefelsäure bereits bei einem Gehalt von mehr als 20 Gew.-% Wasser vollständig hydrolysiert ist. (Nach unseren heutigen Kenntnissen verdankt die blaue Schwefelsäure ihre Farbe dem Produkt der Addition von Stickoxyd an Nitrosylschwefelsäure^{3,4}.) Dagegen konnten REYNOLDS und TAYLOR⁵ noch durch Eindampfen Nitrit-haltiger 60 bis 80%iger Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure erhalten. 1923 untersuchten SCHLESINGER und SALATHE⁶ erstmals das Verhalten von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure-Wasser-Gemischen auf spektroskopischem Wege. Sie schrieben die im UV liegenden steilen Bandenanstiege der Nitrosylschwefelsäure zu und deuteten das allmähliche Verschwinden dieser Bandenanstiege mit sinkender H_2SO_4 -Konzentration bei gleichzeitigem Auftreten einer neuen Bande bei 27000 cm^{-1} (die sie der salpetrigen Säure zurechneten) durch ein Gleichgewicht zwischen dem Anhydrid und der freien Säure, das in 40%iger Schwefelsäure völlig auf der Seite der salpetrigen Säure liegen sollte. HANTZSCH und BERGER⁷ konnten diese spektroskopischen Befunde bestätigen, bemerkten jedoch, daß die Nitrosylschwefelsäure bereits in 58%iger Schwefelsäure völlig zerstört ist. Durch Messung des Stickoxyd-Druckes, der sich in Schwefelsäure-Wasser-Lösungen der salpetrigen Säure infolge ihrer Disproportionierung einstellt, konnten BERL und SAENGER⁸ zeigen, daß in 73%iger Schwefelsäure die Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure einsetzt und in 57%iger Schwefelsäure vollständig ist. RAMAN-spektroskopische Messungen an reiner Nitrosylschwefelsäure und ihren Lösungen in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen wurden 1935 erstmals von ANGUS und LECKIE⁹ und später von MILLEN¹⁰ durchgeführt. Das Auftreten einer RAMAN-Bande im Gebiet der dreifachen Atombindung, die bei salpetriger Säure, Salpetersäure und Schwefel-

¹ Die Nitrosylschwefelsäure wurde bereits im Jahre 1800 von H. DAVY (Elemente 1, 249) dargestellt, 1806 von J. M. CLÉMENT u. CH. B. DÉSORMES [Ann. Chim. (1) 59, 329] in den Bleikammern beobachtet und 1862 von R. WEBER (J. prakt. Chem. 85, 423) analysiert.

² F. RASCHIG, Z. angew. Chem. 18 (1905) 1302, J. Soc. chem. Ind. 30 (1911) 166.

³ W. MANCHOT, Z. anorg. Chem. 210 (1933) 135; H. HANSEN, Dissertation Technische Hochschule München (1935).

⁴ F. SEEL, B. FICKE, L. RIEHL und E. VÖLKL, Z. Naturforsch. 8b (1953) 607; F. SEEL und H. SAUER, Z. anorg. allg. Chem. 292 (1957) 1.

⁵ W. C. REYNOLDS und W. H. TAYLOR, J. Soc. chem. Ind. 31 (1912) 367.

⁶ H. J. SCHLESINGER und A. SALATHE, J. Amer. chem. Soc. 45 (1923) 1863.

⁷ A. HANTZSCH und K. BERGER, Z. anorg. allg. Chem. 190 (1930) 321.

⁸ E. BERL und H. H. SAENGER, Z. anorg. allg. Chem. 202 (1931) 113.

⁹ W. R. ANGUS und A. H. LECKIE, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 149 (1935) 327.

¹⁰ D. J. MILLEN, J. chem. Soc. [London] 1950, 2589.

säure fehlt, lieferte einen besonders überzeugenden Beweis dafür, daß die Nitrosylschwefelsäure entsprechend der Auffassung von HANTZSCH¹¹ ein Salz des Stickoxydkations (Nitrosyliums), $NO^+SO_4H^-$ ist. Hydrolyseversuche ergaben, daß die NO^+ -Bande in 55%iger Schwefelsäure gerade noch zu erkennen war. Auch reaktionskinetische Untersuchungen von MASCHKA¹² zeigten, daß sich die Molekel der salpetrigen Säure in etwa 55%iger Schwefelsäure in ein neues Teilchen umwandelt. Auf Grund der Resultate ihrer Vermessung des UV-Spektrums von salpetriger Säure in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen schlossen BAYLISS und WATTS¹³ sowie DESCHAMPS¹⁴ neuerdings, daß der Wasserabspaltung zunächst eine „Protonierung“ der salpetrigen Säure vorausgeht:



Nach BAYLISS und WATTS soll das Ion $NO_2H_2^+$ im Bereich von 25000 bis 50000 keine Eigenabsorption aufweisen, auf seine Existenz wurde lediglich auf indirekte Weise geschlossen. ADDISON und LEWIS¹⁵ vermuten ebenfalls auf Grund unveröffentlichter Versuche, daß – entsprechend der ersten Ansicht RASCHIGS hinsichtlich der Beständigkeit der Nitrosylschwefelsäure – das wasserfreie Stickoxydkation nur in 80 bis 100%iger Schwefelsäure beständig sei. Das „Nitrosoacidium-ion“, $N(OH)_2^+$ oder $NO \cdot OH_2^+$, das hiernach in wäßrigen Lösungen beständiger sein sollte als das Nitrosylium, NO^+ , spielt in der von INGOLD¹⁶ aufgestellten Theorie der Nitrosierungsreaktionen eine bedeutende Rolle.

Im Hinblick auf eigene vorangegangene Arbeiten¹⁷ auf diesem Gebiete und die einander widersprechenden Ansichten hinsichtlich der Natur des Teilchens $NO^+ \cdot aq$, das in der Kinetik der Reaktionen der salpetrigen Säure zweifellos eine wichtige Rolle spielt, hielten wir eine weitere sorgfältige UV-spektroskopische Untersuchung des Verhaltens von salpetriger Säure in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen nicht für überflüssig.

2. Ergebnisse der Untersuchung und Diskussion

Orientierende Untersuchungen ergaben, daß das Spektrum von Natriumnitrit in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen identisch mit dem von Nitrosylschwefelsäure ist. (Hieraus ist zu schließen, daß sich

¹¹ A. HANTZSCH, Z. physik. Chem. **65** (1909) 57.

¹² A. MASCHKA, Mh. Chem. **84** (1953) 853, 872.

¹³ N. S. BAYLISS and D. W. WATTS, Chem. and Ind. **15** (1955) 1353; Austral. chem. Inst. J. Proc. **9** (1956) 319.

¹⁴ J. M. R. DESCHAMPS, Compt. rend. **245** (1957) 1432.

¹⁵ C. C. ADDISON and J. LEWIS, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **9** (1955) 117.

¹⁶ C. K. INGOLD, Bull. Soc. chim. France, Documentat. (5) **19** (1952) 667; E. D. HUGHES, C. K. INGOLD and J. R. RIDD, J. chem. Soc. [London] **1958**, 88.

¹⁷ F. SEEL und R. SCHWAEBEL, Z. anorg. allg. Chem. **274** (1953) 169; unveröffentlichte Arbeiten mit H. PAUSCHMANN und R. WÖLFLE.

die Gleichgewichte rasch einstellen, an denen salpetrige Säure und Nitrosylschwefelsäure beteiligt sind.) Deshalb wurden alle Lösungen mit Nitrit bereitet.

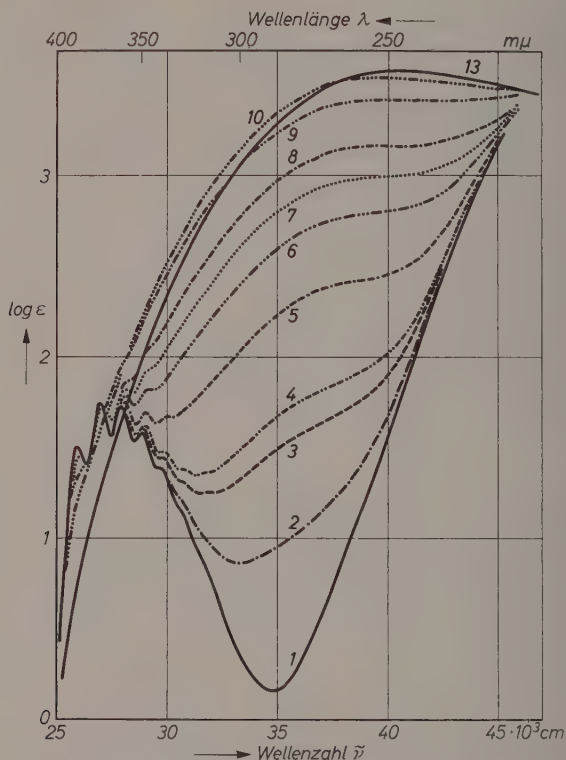


Abb. 1. Lichtabsorption von Natriumnitrit in 30,5 bis 70,5%iger Schwefelsäure

Kurve	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
% H_2SO_4	30,5	41,5	45,4	46,8	50,5	52,5	53,7	54,8	57,4	60,4	62,0	65,0	70,5

Die Abb. 1, 2 und 3 geben einen Überblick hinsichtlich des gesamten spektralen Verhaltens von salpetriger Säure bzw. Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen von 30 bis 96,6 Gew.-% Schwefelsäure im Bereich der Wellenzahlen 25000 bis 50000 cm^{-1} bei $20 \pm 2^\circ C$, wobei wichtig erscheinende Teilausschnitte besonders aufgezeichnet sind. In 1,0, 4,7, 19,8 und 30,5%igen Schwefelsäurelösungen erhaltene Spektren glichen einander, von einer sehr

geringen Verschiebung der Bandenmaxima nach kürzeren Wellenlängen bei Erhöhung der H_2SO_4 -Konzentration abgesehen, völlig. Man findet unter diesen Bedingungen das stark strukturierte Absorptionsspektrum der salpetrigen Säure, das von KORTÜM¹⁸ in $5 \cdot 10^{-3}$ *N*-Salzsäure erstmals sehr sorgfältig vermessen worden ist. In Schwefelsäurelösungen mit mehr als 65% Säure erhält man eine hohe, strukturlose Extinktionskurve (vgl. insbesondere Abb. 2). Im mittleren Konzentrationsbereich (35 bis 70% H_2SO_4) überlagern sich die strukturierte und die strukturlose Bande (vgl. Abb. 3). Mit steigender Schwefelsäurekonzentration verflacht das bei $35\,000\text{ cm}^{-1}$ gelegene Bandenminium mehr und mehr. Gleichzeitig wird der fingerförmige Teil der Extinktionskurve der salpetrigen Säure (im Bereich von $25\,000$ bis $30\,000\text{ cm}^{-1}$) immer mehr verzerrt und geht schließlich völlig im Anstieg der strukturlosen Bande unter. Ähnlich wie in hoch konzentrierten Schwefelsäuren beobachtet man auch in diesem Übergangsbereich eine merkliche Parallelverschiebung der Banden in das Ultraviolette.

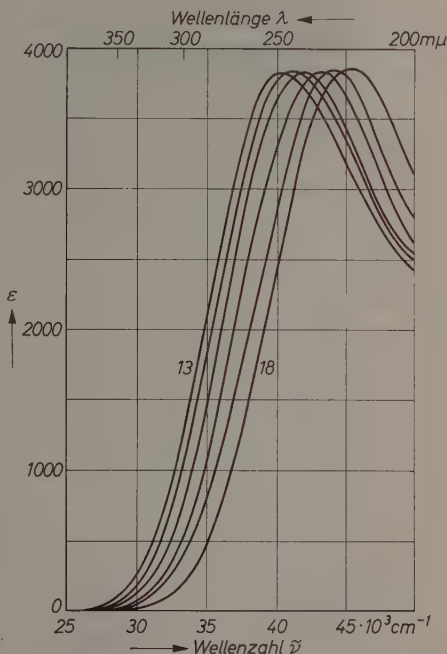


Abb. 2. Lichtabsorption von Natriumnitrit in 70,5 bis 96,6%iger Schwefelsäure

Kurve	13	14	15	16	17	18
% H_2SO_4	70,5	80,4	85,5	89,6	93,0	96,6

An Hand der Abb. 1 und 3 erkennt man, daß die für ein Zweiteilchen-Gleichgewicht charakteristischen isobestischen Punkte fehlen, sowohl im Gebiete der Umwandlung der salpetrigen Säure als auch im Gebiete sehr hoher Schwefelsäurekonzentrationen (in welchem DESCHAMPS¹⁴ einen solchen zu finden glaubte). BAYLISS und

¹⁸ G. KORTÜM, Z. physik. Chem., Abt. B 43 (1939) 418.

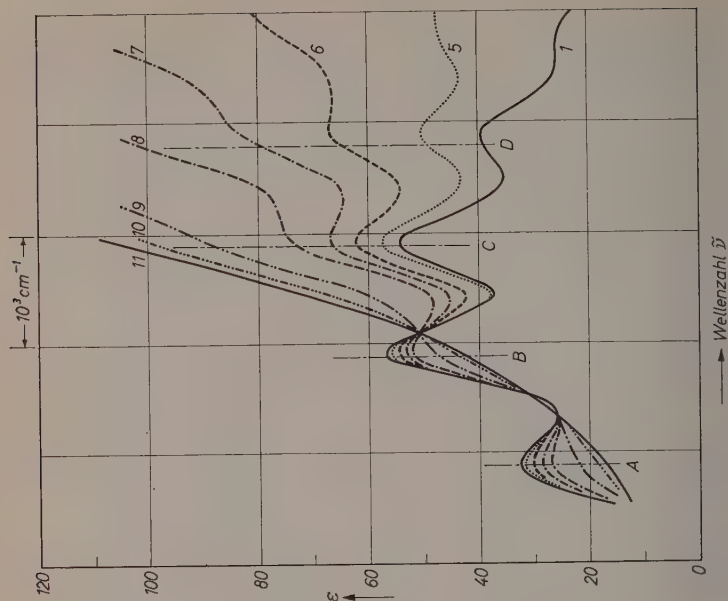


Abb. 4. Horizontalverschobene Extinktionskurven von Natriumnitrit in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen

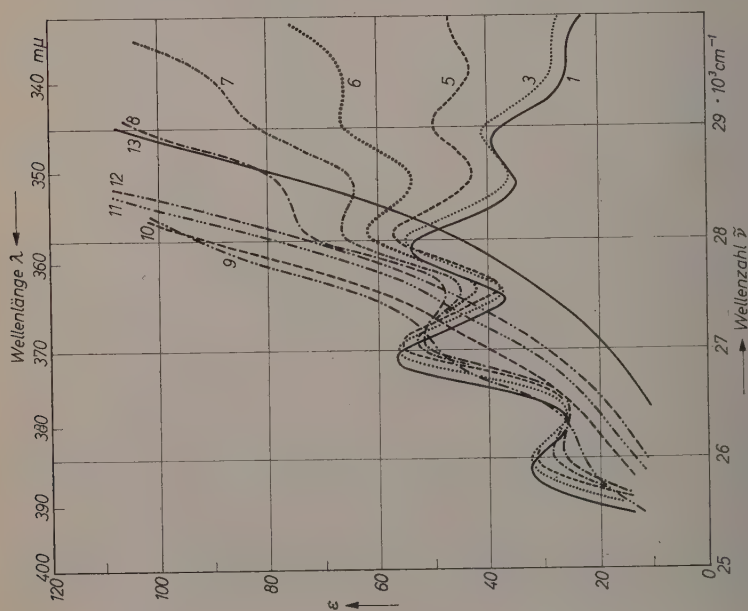


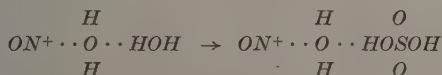
Abb. 3. Lichtabsorption von Natriumnitrit in Schwefelsäure-Wasser-Mischung im Wellenlängenbereich 340 bis 390 mμ

WATTS schlossen hieraus auf das bereits erwähnte Dreiteilchen-Gleichgewicht mit engem Existenzbereich des NO_2H_2^+ -Ions im Gebiet von 50 bis 65% iger Schwefelsäure.

Besonders auffällig ist die UV-Verschiebung des Maximums der strukturlosen Extinktionskurve von 38000 bis 48000 cm^{-1} bei Steigerung der Schwefelsäurekonzentration über 70% H_2SO_4 (vgl. insbesondere Abb.2). Ja, man findet bei genauerem Hinsehen eine derartige Verschiebung auch bei den Maxima der ϵ -Kurve der salpetrigen Säure. Die Blauverschiebung der Banden von salpetriger Säure in Schwefelsäure-Lösungen wurde auch von SINGER und VAMPLEW¹⁹ beobachtet und als Solvatisierungseffekt („Mediumeffekt“) gedeutet. TURNER und WRIGHT²⁰ erklären ebenso die kontinuierliche Bandenverschiebung dadurch, daß mit sinkendem Wassergehalt das Hydratwasser des NO^+ -Ions mehr und mehr durch Säure ersetzt wird.

Im Falle der salpetrigen Säure erklärt sich die „negative Solvatochromie“, welche beim Übergang von weniger zu stärker polaren Lösungsmitteln ($DK_{\text{H}_2\text{O}} = 81$, $DK_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 101$) zu beobachten ist, daraus, daß die langwelligen Banden durch einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zustande kommen, d. h. durch die Anregung nicht bindender, „einsamer“, durch Dipolwechselwirkungen (Wasserstoffbrücken) beanspruchbarer Elektronen in einen freien π -Elektronenzustand²¹. (Im Einklang damit steht auch die geringe Intensität der langwelligen HNO_2 -Banden, da solche Übergänge überlappingsverboden sind.)

Der hohe Extinktionskoeffizient der breiten, strukturlosen Bande schließt einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang aus. Wir vermuten wie TURNER und WRIGHT^{20,22} — welche dies sehr überzeugend begründet haben —, daß die breite Bande durch eine intermolekulare Elektronenüberführung $\text{NO}^+ \cdots \text{OH}_2 \rightarrow \text{NO} \cdots \text{OH}_2^+$ zustande kommt, und erklären die Bandenverschiebung damit, daß die Ionisierung der an NO^+ koordinierten „ersten“ Wassermolekel um so mehr Energie erfordert, je stärker ihr Einbau in das Lösungsmittel über Wasserstoffbrücken ist; d. h. im vorliegenden Fall sind Vorgänge der Art



für die Blauverschiebung der „ NO^+ -Bande“ verantwortlich zu machen. Interessant ist in diesem Zusammenhange, daß unter gleichen Umständen (Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration) ebenfalls die charakteristische, der innermolekularen Bindung des NO^+ -Ions zuzuordnende RAMANBande (im Bereiche

¹⁹ K. SINGER and P. A. VAMPLEW, J. chem. Soc. [London] 1956, 3971.

²⁰ T. A. TURNER and G. A. WRIGHT, J. chem. Physics 29 (1958) 252.

²¹ Eine Übersicht über $n-\pi^*$ -Absorptionen gibt J. W. SIDMAN in Chem. Reviews 58 (1958) 689, Bemerkung hinsichtlich der salpetrigen Säure, s. S. 706.

²² Vgl. auch F. S. DANTON, J. chem. Soc. [London] 1952, 1533.

von 2260 bis 2340 cm^{-1}) nach kürzeren Wellenlängen verschoben wird⁹. Auch die mit fortschreitender Ablösung des Wassers in konzentrierter Schwefelsäure eintretende Verstärkung der innermolekularen $N-O$ -Bindung des NO^+ -Ions mag zusätzlich zu der anormal großen Frequenzverschiebung der UV-Absorption beitragen (17000 cm^{-1} entsprechen 20 kcal/Mol).

Es liegt die Vermutung nahe, daß das Ausbleiben der isosbestischen Punkte im UV-Spektrum des Systems $\text{HNO}_2-\text{NOSO}_4\text{H}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ durch die *Bandenverschiebung* verursacht wird. (Bereits SINGER und VAMPLEW wiesen darauf hin, daß hierdurch die Extrapolation der Lage des Gleichgewichtes zwischen HNO_2 und NO^+ erschwert wird.) Wir versuchten nun durch Verschiebung der Extinktionskurven parallel zur Abszisse dem Mediumeneffekt „entgegenzuwirken“²³. Da

Tabelle 1. Zur Ermittlung der Lage des Gleichgewichtes
salpetrige Säure—Stickoxydkation

Gew.-% H_2SO_4	ϵ	$c_{\text{HNO}_2}/c_{\text{NO}^+}$	Gew.-% H_2SO_4	ϵ	$c_{\text{HNO}_2}/c_{\text{NO}^+}$
41,5	A 32,6	386	53,7	A 28,5	2,82
	B 56,6	383		B 53,1	2,86
	C 54,3	397		C 66,6	2,92
	D 39,9	378		78,8	2,90
45,4	A 32,4	83,6	54,8	A 26,7	1,71
	B 56,4	84,7		B 51,6	1,68
	C 54,7	87,3		C 72,5	1,66
	D 41,2	85,2		D 96,7	1,70
46,8	A 32,3	53,8	57,4	A 21,8	0,461
	B 56,4	55,7		B 47,5	0,479
	C 55,0	56,2		C 87,1	0,480
	D 42,1	56,1		D 144,5	0,469
50,5	A 31,5	13,6	60,4	A 18,1	0,0890
	B 55,7	13,0		B 44,3	0,0900
	C 57,4	13,8		C 98,9	0,0905
	D 50,0	14,0		D 181,4	0,0898
52,5	A 30,0	5,08	62,0	A 17,5	0,0450
	B 54,4	4,96		B 43,8	0,0471
	C 62,0	5,15		C 100,8	0,0462
	D 64,5	5,18		D 186,1	0,0500

²³ L. A. FLEXER, L. P. HAMMET und A. DINGWALL verfahren ebenso bei der Bestimmung der Ionisationskonstanten sehr schwacher Basen in konzentrierter Schwefelsäure [vgl. J. Amer. chem. Soc. 57 (1934) 2103].

sich die Lage des zweiten Maximums der ε -Kurve der salpetrigen Säure (die sich in 1 bis 30%iger Schwefelsäure kaum merklich ändert) besonders gut ermitteln läßt, wurden die für den Bereich der Umwandlung der salpetrigen Säure erhaltenen ε -Kurven soweit nach längeren Wellenlängen verschoben, daß alle zweiten Maxima untereinander zu liegen kamen. Aus Abb. 4 ist zu ersehen, daß wir auf diese Weise die zunächst vermißten isosbestischen Punkte überraschend gut erhielten! Somit liegt in unseren Lösungen lediglich ein *Zweiteilchengleichgewicht* zwischen salpetriger Säure und Nitrosylschwefelsäure vor.

Die Lage dieses Gleichgewichtes konnte jetzt aus der Lage der verschobenen ε -Kurven der salpetrigen Säure (ε'), des NO^+ -Ions (ε'') und den Kurven des Übergangsgebietes (ε) mittels der Beziehung $c_{\text{HNO}_2}/c_{\text{NO}^+} = (\varepsilon_\lambda - \varepsilon_\lambda'')/(\varepsilon_\lambda' - \varepsilon_\lambda)$ bestimmt werden. Den Berechnungen wurden die ε -Werte zugrunde gelegt, welche in Abb. 4 durch die Buchstaben A, B, C, D markiert sind. Die Ergebnisse sind aus Tab. 1 und Abb. 5 zu entnehmen. In 55%iger Schwefelsäure ist $c_{\text{NO}^+} = c_{\text{HNO}_2}$.

In dem Diagramm der Abb. 6 wurden die für $\log (c_{\text{HNO}_2}/c_{\text{NO}^+})$ erhaltenen Werte in Abhängigkeit von der Säurefunktion (H_0) für Proton-Akzeptor-Neutralbasen (Arylaminbasen)²⁴ und von der aus H_0 berechneten (J_0)²⁵ bzw. experimentell bestimmten Säurefunktion (C_0)²⁶ für Hydroxylion-Donator-Neutralbasen (Triphenylcarbinol-

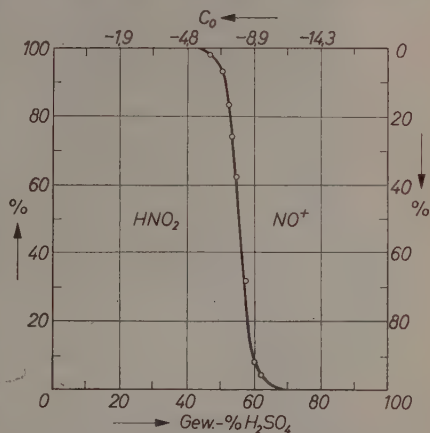


Abb. 5. Beständigkeitsbereiche der salpetrigen Säure und der Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen

²⁴ L. P. HAMMET and A. J. DEYRUP, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2721; vgl. die Übersichtsberichte von L. P. HAMMET, Chem. Reviews **13** (1935) 61, sowie von M. A. PAUL and F. A. LONG, ebenda **57** (1957) 1.

²⁵ V. GOLD and B. W. V. HAWES, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2102.

²⁶ N. D. DENO, J. J. JARUZELSKI and A. SCHRIESEHEIM, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 3044.

basen) in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen aufgetragen. Es ergaben sich in allen drei Fällen gerade Linien, jedoch hat nur die Kurve, welche die Funktion von C_0 darstellt, in sehr guter Näherung den Neigungswinkel 45° ($\tan \alpha = 0,92$). Dies bedeutet, daß nur zwischen der C_0 -Funktion und dem Gleichgewicht in Lösungen von salpetriger Säure in Schwefelsäure ein sinnvoller Zusammenhang besteht. Salpetrige Säure verhält sich also wie eine *Triphenylcarbinolbase* und

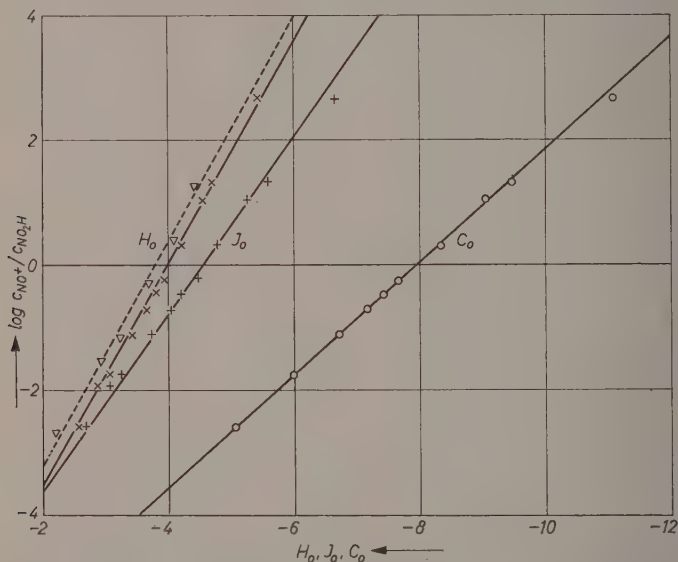
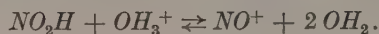


Abb. 6. Abhängigkeit des Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses c_{NO^+}/c_{HNO_2} von den Säurefunktionen H_0 , J_0 und C_0 in Schwefelsäure- und Perchlorsäure-Wasser-Mischung (gestrichelte Linie)

nicht wie eine Arylaminbase, d. h. in Lösungen hoher Protonenaktivität stellt sich das Gleichgewicht $NO_2H + H^+ \rightleftharpoons NO^+ + OH_2$ und nicht das Gleichgewicht $NO_2H + H^+ \rightleftharpoons NO_2H_2^+$ ein! Aus Abb. 5 ergibt sich die Beziehung

$$\log \frac{c_{HNO_2}}{c_{NO^+}} = C_0 + 7,86$$

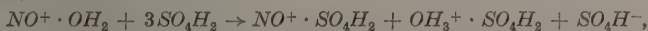
entsprechend einer Gleichgewichtskonstanten $1,4 \cdot 10^{-8}$ für die Reaktion



TURNERY und WRIGHT²⁷ errechneten auf der Grundlage einer interpolierten J_0 -Funktion für die Umwandlung von salpetriger Säure in Nitrosylperchlorat in Überchlorsäure-Wasser-Gemischen die um eine Zehnerpotenz höhere Gleichgewichtskonstante $2 \cdot 10^{-7}$ (20°). Andererseits fällt aber die Gerade, die $\log(c_{HNO_2}/c_{NO})$ als Funktion des (experimentell ermittelten) H_0 -Wertes von $HClO_4$ H_2O -Mischungen²⁴ darstellt, nahezu mit der entsprechenden Kurve für Schwefelsäurelösungen zusammen (vgl. Abb. 6). Wir vermuten daher, daß eine Auswertung der Ergebnisse von TURNERY und WRIGHT sowie SINGER und VAMPLEW auf der Grundlage einer experimentell bestimmten C_0 -Funktion auch bezüglich des K -Wertes besser beweisen würde, daß es sich bei der Umwandlung der salpetrigen Säure in Überchlorsäure tatsächlich um den gleichen Vorgang handelt, wie in Schwefelsäure.

INGOLD und Mitarbeiter^{16,28} kommen auf Grund reaktionskinetischer Untersuchungen zu dem Schluß, daß eine Wassermolekel besonders fest an das Stickoxydktion gebunden ist, und bevorzugen es, das hydratisierte NO^+ -Ion als Nitrosoacidium-ion, $NO_2H_2^+$, zu formulieren. Unseres Erachtens kann über die Art der Bindung des Wassers an NO^+ weder auf Grund UV-spektroskopischer noch kinetischer Untersuchungen entschieden werden. Hier ist die Spektroskopie der Schwingungszustände der Molekel zuständig, die aber eindeutig ergibt, daß die Umwandlung der salpetrigen Säure in protonenaktiven Lösungsmitteln ein Teilchen mit einer *dreifachen* Bindung ergibt. Das Komplexion aus NO^+ und H_2O ist deshalb besser als hydratisiertes Stickoxydktion $NO^+ \cdot OH_2$, denn als Nitrosoacidium-ion $N(OH)_2^+$ oder Nitrosohydronium, $ON-OH_2^+$ zu beschreiben²⁹.

Auch aus den UV-Spektren ist zu schließen, daß eine Wassermolekel sehr fest an NO^+ gebunden werden kann; denn die Bande, welche dem Übergang $NO^+ \cdot OH_2 \rightarrow NO \cdot OH_2^+$ zugeordnet werden kann, läßt sich selbst in sehr konzentrierter Schwefelsäure beobachten (vgl. Abb. 2). Leider läßt sich der Übergang



der sich nach kryoskopischen Untersuchungen von R. J. GILLESPIE³⁰ an Lösungen von N_2O_3 und N_2O_4 in 100%iger Schwefelsäure vollzogen haben muß, infolge der zunehmenden Eigenabsorption des Lösungsmittels nur sehr schwer verfolgen. (TURNERY und WRIGHT stellten fest, daß das Maximum der NO^+-OH_2 -Bande in Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in 100%iger Schwefelsäure im spektroskopisch zugänglichen Frequenzbereich verschwindet²⁰.)

Daß blaue Schwefelsäure ($N_2O_2 + SO_4H^-$) in Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure bei einer H_2SO_4 -Konzentration (75%) nur andeutungs-

²⁷ T. A. TURNERY and G. A. WRIGHT, J. chem. Soc. [London] 1958, 2415.

²⁸ G. STEDMAN, J. chem. Soc. [London] 1959, 2943, 2949, 3466.

²⁹ Vgl. F. SEEL, Angew. Chem. 68 (1956) 789.

³⁰ R. J. GILLESPIE, J. chem. Soc. [London] 1950, 104.

weise gebildet wird, bei welcher salpetrige Säure bereits vollständig in NO^+ überführt worden ist, erklärt sich wohl daraus, daß die Bindung des durch Stickoxyd zu substituierenden Hydratwassers des Stickoxydkations erst dann genügend gelockert wird, wenn sich ihm Schwefelsäure in höherer Konzentration anbietet.

Schließlich untersuchten wir spektroskopisch die Widerstandsfähigkeit verdünnter Lösungen von salpetriger Säure in Schwefelsäure-Wasser-Gemischen gegenüber der Luftoxydation. In Abb. 7a sind Extinktionskurven einer zunächst 0,02 molaren $NaNO_2$ -Lösung in 19,7%iger Schwefelsäure, die an drei aufeinanderfolgenden Tagen erhalten wurden, sowie die E -Kurve einer ebenso konzentrierten Natriumnitrat-Lösung aufgezeichnet. Die Kurven zeigen eindeutig, daß die spektrale Veränderung der Nitritlösung auf einer Oxydation der salpetrigen Säure zum Nitration beruht. (Da der Stickstoff nur in zwei Formen vorliegt, treten an den Stellen, wo $\epsilon_{HNO_2} = \epsilon_{NO_3^-}$ ist, isosbestische Punkte auf.) Im Falle einer zunächst 0,02 molaren $NaNO_2$ -Lösung in 50,5%iger Schwefelsäure ist im Verlaufe dreier Tage ebenfalls das Absinken der HNO_2 -Konzentration und zusätzlich nun die Verminderung der Konzentration des NO^+ -Ions zu beobachten, das mit HNO_2 im Gleichgewicht steht (vgl. Abb. 7b). Durch Bandenanalyse läßt sich zeigen, daß während des Ablaufes der Oxydation drei Teilchen, HNO_2 , NO^+ und HNO_3 , vorhanden sind: Subtrahiert man von den effektiven Extinktionswerten

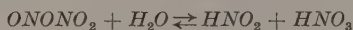
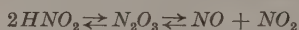
$$E = \epsilon_{NO^+} \cdot c_{NO^+} + \epsilon_{HNO_2} \cdot c_{HNO_2} + \epsilon_{HNO_3} \cdot c_{HNO_3}$$

die Beträge $\epsilon_{NO^+} \cdot c_{NO^+}$, so entsteht eine neue Kurvenschar:

$$E' = \epsilon_{HNO_2} (c_{NO^+} + c_{HNO_2}) \cdot x_{HNO_2} + \epsilon_{HNO_3} \cdot c_{HNO_3}$$

(c_{NO^+} läßt sich aus dem E -Wert bei 35000 cm^{-1} extrapolieren.) Infolge der Konstanz der Summe $c_{NO^+} + c_{HNO_2} + c_{HNO_3}$ ergeben sich bei den Wellenlängen, für die $\epsilon_{HNO_2} \cdot x_{HNO_2} = \epsilon_{HNO_3}$ ist, für die E' -Kurven isosbestische Punkte (vgl. Abb. 7c).

Die jeweils an drei aufeinanderfolgenden Tagen ermittelten Extinktionskurven der Abb. 7a und b zeigen deutlich, daß die Autoxydation der salpetrigen Säure im Bereiche ihrer Existenz nur wenig von der Protonenaktivität des Lösungsmittels abhängt. Wir führen sie auf die Reaktionsfolgen



zurück²⁹.

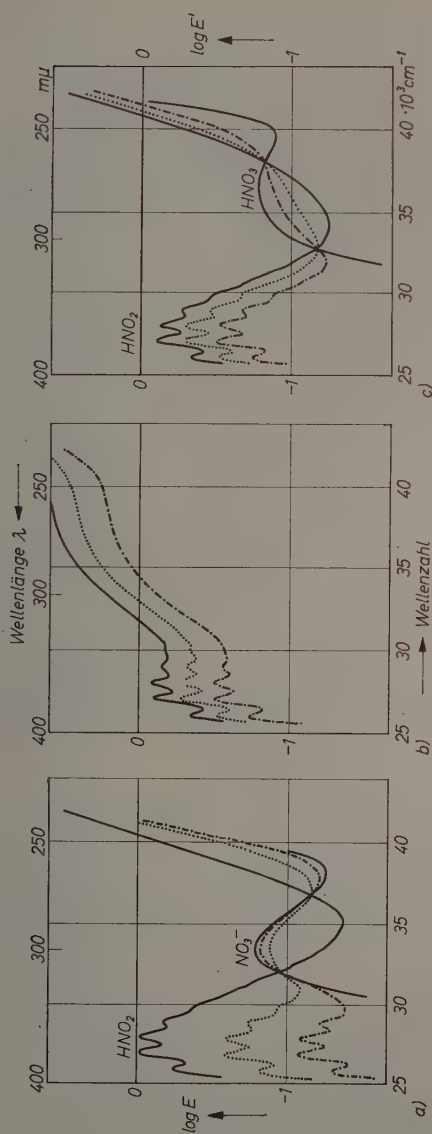


Abb. 7. Änderung der Lichtabsorption einer Lösung von Natriumnitrit in 19,7%iger (a) und 50,5%iger Schwefelsäure (b) an drei aufeinanderfolgenden Tagen bei Luftenwirkung. Ergebnis der Bandenanalyse für 50,5%ige Schwefelsäure (c)

3. Experimentelles

Konzentrierte *Schwefelsäure* der Firma Merck vom Reinheitsgrad „zur Analyse“ wurde in einer Ganzglasapparatur im Vakuum fraktioniert destilliert. Die mittlere Fraktion (98,4 Gew.-% H_2SO_4) und quarz-bidestilliertes Wasser dienten zur Herstellung der benötigten Schwefelsäure-Wasser-Mischungen. Absolute Schwefelsäure wurde nach dem von BRAND³¹ und KUNZLER³² ausgearbeiteten Verfahren gewonnen.

Das für die Herstellung der Lösungen benötigte *Natriumnitrit* (100%iges Präparat in Stangen, „zur Analyse“, der Firma Merck) wurde kurz vor der Verwendung fein gepulvert und im Vakuumexsiccator sorgfältig getrocknet.

Bei der Zugabe von Natriumnitrit zu Säure-Wasser-Gemischen beobachtet man stets eine mehr oder minder starke Zersetzung des Salzes unter Entwicklung nitroser Gase. Kontrollversuche zeigten, daß diese Zersetzung zurückgedrängt wird, wenn man die Säure-Wasser-Mischungen vorher stark abkühlt, die Oberfläche der Probelösungen möglichst klein hält, ein Ansaugen der Lösungen in Pipetten vermeidet, und weitgehend unter Sauerstoffausschluß arbeitet. Aus diesen Gründen wurde das Lösungsmittel zunächst durch längeres Durchleiten von reinem Stickstoff weitgehend Sauerstoff-frei gemacht. 25 ml wurden dann in eine 50 ml Bürette mit Schlipfstopfen gebracht und in einer Tiefkühltruhe auf Gefriertemperatur gebracht. Hierauf wurde ein Schiffchen mit der Natriumnitrit-Einwaage vorsichtig in die schräg gestellte Bürette geschoben, dieselbe verschlossen und das gekühlte Lösungsmittel auf das Natriumnitrit gegossen. Schließlich wurde das Salz durch Schütteln gelöst und die Lösung auf Raumtemperatur gebracht. Während auf diesem Wege die Herstellung von Salpetersäure- bzw. Nitrosylschwefelsäure-Lösungen in konzentrierteren Säuren keine Schwierigkeiten bereitet, läßt sich im niedrigen und mittleren Konzentrationsbereich ein Verlust an dreiwertigem Stickstoff nicht vermeiden. (Zwischen der Bereitung der Lösungen und der ersten spektroskopischen Messung verstrichen 10 bis 20 Minuten.) Aus diesem Grunde war eine Bestimmung des Gehaltes der fertigen Lösungen an dreiwertigem Stickstoff zur Ermöglichung einer genauen Auswertung der Meßergebnisse unerlässlich.

Wegen der starken Verdünnung der Lösungen ($c_{N^{3+}} = 2 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$) mußte die Totalkonzentration an dreiwertigem Stickstoff *kolorimetrisch* bestimmt werden. An Stelle der üblichen Methode, bei der mit Sulfanilsäure diazotiert und anschließend mit α -Naphthylamin gekuppelt wird, wurde die von SHINN³³ für die Wasseranalyse ausgearbeitete und von KERSHAW und CHAMBERLIN³⁴ überprüfte Methode angewendet. Diese bietet den Vorteil, daß die Diazotierung von Sulfanilamid und anschließende Kupplung mit *N*-(1-Naphthyl)- α -Naphthylendiamin-dihydrochlorid in stark saurem Medium rasch und vollständig verläuft. Infolge der großen Farbintensität des gebildeten karminroten Azofarbstoffes ($\bar{\nu}_{\max} = 18390 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_{\max} = 5065$) lassen sich mit Hilfe dieser Methode Nitritkonzentration $> 10^{-4}$ Mol/l mit einer Genauigkeit von etwa

³¹ I. C. D. BRAND, J. chem. Soc. [London] 1946, 585.

³² I. E. KUNZLER, Analytic. Chem. 25 (1953) 93.

³³ M. B. SHINN, Ind. Eng. Chem., analyt. Edit. 13 (1941) 33.

³⁴ N. F. KERSHAW and N. S. CHAMBERLIN, ebenda 15 (1942) 3/2.

$\pm 2\%$ bestimmen. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, müssen die Farbstofflösungen stets in der gleichen Weise hergestellt werden; wegen der Indikatoreigenschaften des Farbstoffes muß die Acidität der Lösungen etwa 0,1 Val Säure/l sein.

Zunächst wurde unter Bedingungen, die der späteren Analyse der Lösungen von Natriumnitrit in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen entsprachen, mit Hilfe von wäßrigen Natriumnitritlösungen eine „Eichkurve“ ermittelt. Hierzu wurden 5 ml einer eisgekühlten 2%igen Sulfanilamid-Lösung in wäßriger Salzsäure (Säure der Dichte 1,16 mit 3 Teilen Wasser verdünnt) mit 1 ml einer $1 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ m NaNO_2 -Lösung versetzt. Nach kurzem Stehen wurde die Diazoniumsalzlösung in

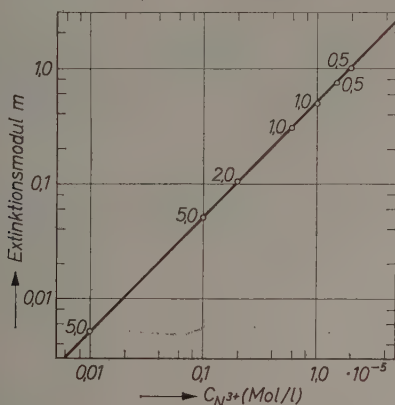


Abb. 8. Eichkurve zur Bestimmung von salpetriger Säure nach SHINN, KERSHAW und CHAMBERLIN. (Die Zahlen an den Meßpunkten beziehen sich auf die Schichtdicken der Küvetten in cm)

einen 1000 ml-Meßkolben gespült, auf etwa 800 ml verdünnt und mit 5 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung der Kupplungskomponente versetzt. Durch Zugabe von 10 ml Salzsäure der Dichte 1,16 wurde ein pH -Wert von etwa 1 eingestellt und zur Marke aufgefüllt. Die Extinktion der Lösungen wurde mit dem lichtelektrischen Zeiß-Photometer Elko II bestimmt (Wolframlampe, Filter S 55 E). In Abb. 8 ist der Extinktionsmodul E/d als Funktion der molaren Konzentration der salpetrigen Säure dargestellt.

In entsprechender Weise wurden die Lösungen von salpetriger Säure in den Schwefelsäure-Wasser-Mischungen unmittelbar vor und nach der UV-spektroskopischen Messung analysiert. Je nach Säuregehalt wurde die Acidität der Probelösungen mittels Salzsäure oder Natronlauge auf den angegebenen Wert korrigiert. Die gesuchten Konzentrationswerte ließen sich (unter Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors 1000) aus dem Extinktionsmodul mittels der Eichkurve bestimmen.

Für die *optische Untersuchung* der Lösungen von salpetriger Säure in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen wurden rechteckige Quarzküvetten von 1 cm Schichtdicke verwendet, die mit Schliffkappen versehen waren. (Die Vergleichsküvetten wurden mit dem Lösungsmittel gefüllt.) Im Existenzbereich der Nitrosylschwefelsäure sind oberhalb $40\,000\text{ cm}^{-1}$ die Extinktionswerte bei einer Konzentration von etwa $0,02\text{ Mol/l}$ und 1 cm Schichtdicke wesentlich größer als 1. Deshalb mußten unter diesen Umständen die Meßlösungen mit gekühltem Lösungsmittel stufenweise verdünnt werden und es konnte die ϵ -Kurve nur stückweise zusammengesetzt werden. In mittleren Bereichen der Schwefelsäurekonzentration war während der Messung die Autoxydation der salpetrigen Säure bereits merklich. In diesem Falle mußte jeder Messung der Lichtabsorption unmittelbar eine UV-spektrometrische Bestimmung des Verlustes an „dreiwertigem Stickstoff“ folgen. Diese geschah durch Messung der Änderung des Extinktionswertes der Lichtwellenlänge des zweiten Bandenmaximums der salpetrigen Säure gegenüber dem E -Wert am Beginn der Messung. Die Lichtabsorption des gebildeten „fünfwertigen Stickstoffs“ brauchte bei der Korrektur nicht berücksichtigt werden, da NO_3^- und HNO_3 in viel geringerem Maße absorbieren als HNO_2 und NO^+ (vgl. Abb. 7a bis c).

Für die Unterstützung durch wertvolle Sachbeihilfen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie.

Thermodynamische Behandlung der Ionenaustauschergleichgewichte nach dem GIBBS-DONNAN-GUGGENHEIMSchen Membranmodell

Von

G. DICKEL

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Eingegangen am 4. März 1960)

Auf Grund der GIBBS-DONNAN-GUGGENHEIMSchen Vorstellungen wurde die exakte Theorie der Ionenaustausch-Gleichgewichte aufgestellt und Formeln zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten und der wichtigsten thermodynamischen Größen gegeben. In der Diskussion wird auf die erheblichen Mängel der früheren Darstellungen hingewiesen.

1. Einleitung

Der thermodynamischen Behandlung von Ionenaustauschgleichgewichten sind bereits eine Reihe von Abhandlungen gewidmet worden. Der zunächst sehr erfolgversprechende Versuch von GREGOR¹, die Selektivität der Ionenaustauscher in Anlehnung an die GIBBS-DONNANSche^{2, 3, 4} Vorstellung der Membrangleichgewichte als eine durch den Vernetzungsdruck bedingte Eigenschaft darzustellen, erwies sich als nicht zutreffend. Dieser Umstand ist weder enttäuschend, noch verwunderlich, da die Herleitung der GREGORSchen Vorstellungen die nötige wissenschaftliche Strenge vermissen ließ und mehr spekulativen Charakter⁵ trug. Hingegen ist die Behandlung des Ionenaustauschgleichgewichtes als eines binären Gleichgewichts, wie sie ARGERSINGER,

¹ H. P. GREGOR, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 642.

² F. G. DONNAN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **17** (1911) 572.

³ F. G. DONNAN und E. H. GUGGENHEIM, Z. physik. Chem., Abt. A **162** (1932) 346.

⁴ F. G. DONNAN, Z. physik. Chem., Abt. A **168** (1934) 369.

⁵ Siehe Kritik bei E. GLUECKAUF, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **214** (1952) 207.

DAVIDSON und BONNER⁶ und unabhängig davon EKEDAH, HÖGFELDT und SILLEN⁷ durchgeführt haben, vom thermodynamischen Standpunkt aus exakt, wenngleich dabei auch eine bewußte Vernachlässigung vorliegt, weil die dritte Komponente, das Wasser, beiseite gelassen wurde. Den naheliegenden Versuch, die obigen Vorstellungen durch Hinzufügen des Wassers zu ergänzen und ein ternäres System zu behandeln, haben GAINES und THOMAS⁸ gemacht. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind aber durch Fehler entstellt, auf die später noch eingegangen werden soll.

In den folgenden Ausführungen soll nunmehr das Austauschgleichgewicht streng nach der Methode der Membrangleichgewichte^{3,4} behandelt werden. Es sollen dabei insbesondere die thermodynamischen Funktionen, wie die Enthalpie und die freie Energie der Ionenaustauscher berechnet werden, da gerade über diese letzteren Funktionen in der einschlägigen Literatur weitgehende Unklarheit herrscht. Im letzten Teil dieser Arbeit wird darüber noch diskutiert werden, wobei gleichzeitig die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit denen anderer Autoren verglichen werden sollen.

2. Die thermodynamischen Formeln

Die chemischen Potentiale

Wir beginnen damit, die chemischen Potentiale in den einzelnen Phasen festzulegen. In der Gasphase gilt bekanntlich

$$\mu_L''' = \mu_L^{\circ'''}(T, P_0) + RT \ln p_L, \quad (1)$$

wobei p_L den Dampfdruck des Lösungsmittels und P_0 den äußeren, auf unserem System lastenden Druck bedeutet.

Für das chemische Potential des flüssigen Lösungsmittels schreiben wir

$$\mu_L'' = \mu_L^{\circ''}(T, P_0) + RT \ln a_L'' \quad (2)$$

und für ein darin gelöstes Ion J

$$\mu_J'' = \mu_J^{\circ''}(T, P_0) + RT \ln a_J'' + z_J F_e \Psi_J'' \quad (3)$$

⁶ W. J. ARGERSINGER, A. W. DAVIDSON and O. D. BONNER, *Kans. Acad. Sci.* **53** (1950) 404.

⁷ E. EKEDAH, E. HÖGFELDT and L. G. SILLEN, *Acta chem. scand.* **4** (1950) 556.

⁸ G. L. GAINES and H. C. THOMAS, *J. chem. Physics* **21** (1953) 714.

Dabei bedeutet a_J die Aktivität des betreffenden Ions, z_J die Zahl seiner Elementarladungen, Ψ das elektrische Potential in der Lösung und F_e das elektro-chemische Äquivalent.

Analog schreiben wir für die Austauschphase

$$\mu'_L = \mu_{L,\pi}^{\circ'}(T, P) + RT \ln a'_L; \quad (4)$$

$$\mu'_J = \mu_{J,\pi}^{\circ'}(T, P) + RT \ln a'_J + z_J F_e \Psi'_J. \quad (5)$$

Der Druck P in der Austauschphase setzt sich additiv aus dem äußeren Druck P_0 und dem Vernetzungsdruck π zusammen. Wir entwickeln nun die chemischen Potentiale nach dem Vernetzungsdruck in Reihe und erhalten, wenn wir die beiden bekannten thermodynamischen Beziehungen für das Partialvolumen v_i und den Kompressibilitätskoeffizienten

$$\kappa_i = -\frac{1}{v_i} \frac{\partial v_i}{\partial P}; \quad v_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \quad (6)$$

beachten und die Reihe nach dem zweiten Glied abbrechen anstelle von (4) und (5):

$$\mu'_L = \mu_{L,P_0}^{\circ'}(T, P_0) + \pi v_L^* + RT \ln a'_L \quad (7)$$

$$\mu'_J = \mu_{J,P_0}^{\circ'}(T, P_0) + \pi v_J^* + RT \ln a'_J + z_J F_e \Psi'_J, \quad (8)$$

wobei zur Abkürzung

$$v_L^* = v_L \left(1 - \frac{1}{2} \kappa_L \pi\right); \quad v_J^* = v_J \left(1 - \frac{1}{2} \kappa_J \pi\right) \quad (9)$$

gesetzt wurde. Die Größen v_L^* bzw. v_J^* stellen also gerade die Partialvolumina unter dem halben Vernetzungsdruck dar. Der letztere ist natürlich noch vom Vernetzungsgrad selbst abhängig, ferner ist er noch eine Funktion der Temperatur und des Quellungszustandes bzw. des Gesamtvolumens des Austauschers.

Als Bezugssystem wählen wir in der Lösungs- und Austauschphase ein System unendlicher Verdünnung, wobei im Falle des Austauschers auch noch der Vernetzungsdruck π verschwinden soll. Im einzelnen gilt hierbei

$$a_L^{\circ'} \rightarrow x_L^{\circ'} \rightarrow 1; \quad a_L^{\circ''} \rightarrow x_L^{\circ''} \rightarrow 1; \quad a_J^{\circ'} \rightarrow x_J^{\circ'} \rightarrow 0; \quad a_J^{\circ''} \rightarrow x_J^{\circ''} \rightarrow 0. \quad (10)$$

Mit x werden dabei die Molenbrüche bezeichnet, die wir wie folgt definieren:

$$x'_L = \frac{n'_L}{\sum n'_J + n'_L}; \quad x''_L = \frac{n''_L}{\sum n''_J + n''_L}$$

$$x'_J = \frac{n'_J}{\sum n'_J + n'_L}; \quad x''_J = \frac{n''_J}{\sum n''_J + n''_L}. \quad (11)$$

Im Nenner steht dabei die Summe über die Molzahl n_J sämtlicher Ionen und die des Lösungsmittels, wobei wir zu den ersteren auch die im Austauscher befindlichen Fest- bzw. Coionen hinzurechnen wollen. Zur Abkürzung schreiben wir später für diese Summe auch n' bzw. n'' .

Wegen der allgemein gültigen Bedingungen

$$\mu'_J = \mu''_J; \quad \mu'_L = \mu''_L = \mu'''_L, \quad (12)$$

erhalten wir unter Berücksichtigung des eben gesagten aus (2) bis (5)

$$\mu^{\circ'}_J = \mu^{\circ''}_J; \quad \mu^{\circ'}_L = \mu^{\circ''}_L. \quad (13)$$

Für das Gleichgewicht des reinen Lösungsmittels mit seinem Dampf folgt aus (1), (2) und (12)

$$\mu^{\circ'''}_L(T, P_0) + RT \ln p_0 = \mu^{\circ''}_L(T, P_0) + RT \ln 1. \quad (14)$$

Setzt man den daraus erhaltenen Ausdruck für $\mu^{\circ'''}_L$ in (2) ein, so erhält man mit (1) und (12) für das Gleichgewicht einer beliebigen Lösung mit ihrem Dampf:

$$\mu^{\circ'''}_L(T, P_0) + RT \ln p_L = \mu^{\circ''}_L(T, P_0) + RT \ln p_0 + RT \ln a'_L, \quad (15)$$

oder

$$a'_L = p_L/p_0 = F'', \quad (16)$$

letzteres wegen der Definition der Feuchte F .

Die freie Energie

Für die freie Energie des Systems Austauscher-Lösungsmittel, das eine beliebige Anzahl von Ionen J enthält, gilt

$$G = G' + G'' = \sum \lambda'_J \mu'_J + \lambda'_L \mu'_L + \sum \lambda''_J \mu''_J + \lambda''_L \mu''_L. \quad (17)$$

Hier sind die λ zunächst noch unbekannt und müssen erst nach der LAGRANGESchen Multiplikatorenmethode mittels der Nebenbedingungen:

$$\sum n'_J z_J = 0; \quad \sum n''_J z_J = 0 \quad (18)$$

und

$$n'_L v_L = v_0 \quad (19)$$

bestimmt werden. Die Gl. (18) stellen die Elektroneutralitätsbedingungen dar, die Gl. (19) die Bedingung für das zwangsläufig sich einstellenden Quellungsvolumen v_Q .

Sind nun n verschiedene λ -Werte vorhanden, so bedeutet dies, da nur drei Bedingungsgleichungen zwischen diesen bestehen, daß wir $n-3$ zusätzliche Freiheitsgrade in unserem System haben. Sind also z. B. neben dem Lösungsmittel ein im Austauscher fixiertes und ein bewegliches Anion, ferner $n-3$ -Kationen vorhanden, so folgt daraus, daß das Verhältnis sowohl der Anionen, als auch das der Kationen untereinander willkürlich wählbar ist.

Den Bedingungen (18) und (19) wird sicher Genüge geleistet, wenn wir

$$\lambda'_J = n'_J; \quad \lambda''_J = n''_J; \quad \lambda'_L = n'_L; \quad \lambda''_L = n''_L \quad (20)$$

setzen.

Wir erhalten schließlich für die freie Enthalpie, wenn wir (2) bis (5) in (17) einsetzen und (20) beachten

$$G = \sum_{\Sigma J, R, C, L} (n'_i \mu_i^{0'} + n'_i RT \ln a'_i + n'_i \pi v_i^*) + \sum_{\Sigma J, C, L} (n''_i \mu_i^{0''} + n''_i RT \ln a''_i). \quad (21)$$

Hierin ist die Summierung über sämtliche im Austauscher befindlichen Gegenionen $J_1, J_2 \dots$, die wir mit ΣJ angedeutet haben, zu erstrecken, ferner über das Festion R , das Coion C und das Lösungsmittel. Wie man sieht, sind die elektrischen Potentiale wegen der Bedingung (18) in dieser Formel nicht mehr enthalten.

Das Gleichgewicht

Im Gleichgewichtszustand muß die freie Enthalpie ein Minimum werden. Es gilt hier

$$(\delta G)_T = 0. \quad (22)$$

Da hierbei noch die Bedingungen für die Mengenkonstanz

$$n'_i + n''_i = \text{const}, \quad (i = J_1, J_2 \dots R, C, L) \quad (23)$$

erfüllt sein müssen, folgt für die stöchiometrischen Zahlen

$$v_i \equiv v' = -v''_i \quad (24)$$

und damit aus (21), (22) und (24)

$$\sum \nu_i \mu_i = \sum \nu_i \left(RT \ln \frac{a_i'}{a_i''} + \pi v_i^* \right) = 0. \quad (25)$$

Bei der Anwendung dieser Gleichung muß freilich noch beachtet werden, daß die stöchiometrischen Zahlen ebenfalls den Bedingungen der Elektroneutralität [siehe Gl. (18)] unterworfen werden müssen.

Die Enthalpie

Um die Temperaturvariation des Gleichgewichtes (25) berechnen zu können, benötigen wir noch die Enthalpie der Reaktion. Diese ergibt sich nach der Thermodynamik zu

$$h^A \equiv \sum_{\Sigma J, R, C, L} \nu_i h_i^A = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\Sigma J, R, C, L} \nu_i \left(\ln \frac{f_i'}{f_i''} + \frac{\pi v_i^*}{RT} \right). \quad (26)$$

Dabei haben wir die Beziehung für die Aktivitätskoeffizienten

$$a_i = x_i f_i \quad (27)$$

verwandt und beachtet, daß die temperaturabhängigen Standardpotentiale in Gl. (25) nicht mehr enthalten sind. Die partiellen molaren Austauschwärmen h_i^A stellen den Unterschied der Enthalpie des Bestandteils i (Ion oder Lösungsmittel) zwischen der Austauscher- und der Lösungsphase dar. Es gilt also definitionsgemäß

$$h_i^A \equiv h_i' - h_i''. \quad (28)$$

Für die Temperaturvariation des Gleichgewichtes folgt jetzt

$$\frac{\partial}{\partial T} \sum_{\Sigma J, L} \nu_i \ln \frac{x_i'}{x_i''} = \frac{h^A}{RT^2}. \quad (29)$$

Der Ausdruck h^A stellt die differentielle Wärmetönung des Ionenaustausches dar. Von dieser hängt also die Temperaturvariation des Gleichgewichts ab. Im Gegensatz dazu ist die integrale Enthalpie diejenige Wärme, die wir unserem System zuführen müssen, wenn wir beispielsweise einen Austauscher, der nur Ionen der Sorte 2 enthält, in einen solchen überführen, der nur Ionen der Sorte 1 enthält und umgekehrt die Lösung. Die integrale Austauschwärme H^A für diesen

Prozeß, mit dem im allgemeinen auch noch ein Wassertransport zwischen den beiden Phasen verbunden ist, ist durch den Ausdruck

$$\begin{aligned}
 H^A = & n_1 h_{1,0}^A - n_2 h_{2,0}^A + [nh]_{L\,1,0}' - [nh]_{L\,2,0}' - [nh]_{L\,1,0}'' + [nh]_{L\,2,0}'' = \\
 & - RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \left[\frac{f'_{1,0}}{f'_{1,0}} \right]^{n_1} \left[\frac{f''_{2,0}}{f'_{2,0}} \right]^{n_2} \cdot \frac{[fn]_{L\,1,0}'}{[fn]_{L\,2,0}'} \cdot \frac{[fn]_{L\,2,0}''}{[fn]_{L\,1,0}''} \right. \\
 & \left. + \frac{[\pi (n_J v_J^* + n_L v_L^*)]_{1,0}}{RT} - \frac{[\pi (n_J v_J^* + n_L v_L^*)]_{2,0}}{RT} \right) \quad (30)
 \end{aligned}$$

gegeben. Zur Erklärung der Indices sei die Bemerkung gemacht, daß wir zur Abkürzung an Stelle von J_1, J_2 meist nur 1 und 2 gebrauchen und daß der Index 1,0 einen Zustand bedeutet, bei welchem neben dem Lösungsmittel nur das Ion 1 im Austauscher bzw. in der Lösung vorhanden ist. Der Index $L\,1,0$ bezieht sich auf das Lösungsmittel in dem betreffenden Zustand. Der einfachen Schreibweise halber haben wir bisweilen die Indices hinter einer eckigen Klammer gebracht. Sie beziehen sich in solchen Fällen auch künftig immer auf sämtliche in der Klammer stehenden Größen. Diese Bezeichnungen sind erforderlich, weil man bedenken muß, daß die Enthalpien ebenso wie die Aktivitäten Funktionen des Mischungsverhältnisses sind. So müssen beispielsweise in Formel (25) oder (26) die für den betreffenden Mischzustand der beiden Ionen 1 und 2 gültigen A.K. gewählt werden, die später noch errechnet werden, während in (30) die A.K. der monoionen Form benötigt werden.

Ebenso müssen wir noch bedenken, daß diese Größen auch vom Wassergehalt abhängig sind, so daß wir beispielsweise schreiben:

$$f'_{1,0,L,a} \equiv f'(x'_1, x'_2 = 0, x_{L,a}) \quad \text{bzw.} \quad f'_{1,2,L,st} \equiv f'(x'_1, x'_2, x'_{L,st}). \quad (31)$$

Mit dem Index L,a haben wir den Wassergehalt in einem bestimmten Anfangszustand zum Ausdruck gebracht, mit L,st den in einem bestimmten Standardzustand. Im natürlichen Gleichgewicht mit einer Lösung, wo sich der Wassergehalt zwangsläufig einstellt, lassen wir diesen Index auch beiseite. Schließlich schreiben wir auch nur f_1, f_2 bzw. f_i und meinen damit die partiellen Aktivitätskoeffizienten, die aber als solche noch keinen bestimmten Wert haben, sondern erst ermittelt werden können, wenn die anderen Partner bekannt sind. Dieser Fall liegt bei Gl. (26) vor.

3. Spezielle Systeme

Die Quellung

Bringen wir einen trockenen Austauscher mit reinem Lösungsmittel zusammen, so gewinnen wir dabei gemäß Formel (21) den Betrag

$$\Delta G_Q = G_e - G_a = \sum_{\Sigma J, R, L} n'_i \mu'_{ie} - \sum_{\Sigma J, R} n'_i \mu'_{ia} - n'_L \mu_L^{\circ''} \quad (32)$$

an freier Enthalpie. Die Indices a und e bezeichnen dabei die freien Enthalpien vor und nach der Quellung. Setzen wir hierin die Ausdrücke für die chemischen Potentiale ein, so erhalten wir

$$\Delta G_Q = \sum_{\Sigma J, R} n'_i \left(RT \ln \frac{a'_{i,e}}{a'_{i,a}} + [\pi v_i^*]_e - [\pi v_i^*]_a \right) + n'_L (RT \ln a'_{L,e} + [\pi v_L^*]_e). \quad (33)$$

Den rechter Hand stehenden Summenausdruck können wir mittels der GIBBS-DUHEM-Gleichung

$$\sum_{\Sigma J, R, L} n'_i \delta (RT \ln a'_i + \pi v_i^*) = 0 \quad (34)$$

umformen, und kommen dann, da bei der Quellung alle Werte von n'_i außer n'_L konstant bleiben, zu der Formel

$$\Delta G_a = n'_{L,e} (RT \ln a'_{L,e} + [\pi v_L^*]_e) - RT \int_0^e n'_L \delta (\ln a'_L + \pi v_L^*). \quad (35)$$

Lassen wir den Austauscher mit dem Lösungsmittel ins Gleichgewicht kommen, so gilt nach (12), (16) und (25), da hierbei kein Umsatz an Ionen stattfindet,

$$RT \ln a'_L + \pi v_L^* = RT \ln F'. \quad (36)$$

Setzen wir diesen Ausdruck in (35) ein, so erhält diese nurmehr meßbare Größen, nämlich den Wassergehalt des Austauschers und die Feuchte in dem betreffenden Zustand.

Lassen wir jetzt den Austauscher von einem Zustand der Feuchte F'_a zum Zustand F'_e quellen, dann erhalten wir für die freie Quellungsenthalpie:

$$\Delta G = n'_{L,e} RT \ln F'_e - n'_{L,a} RT \ln F'_a - RT \int_{F'_a}^{F'_e} n'_L \delta \ln F'. \quad (37)$$

Um die Werte der A.K., der im Autauscher enthaltenen Ionen zu erhalten, gehen wir wiederum von der GIBBS-DUHEM-Gleichung aus, machen von Gl. (27) Gebrauch, und beachten, daß

$$\sum n_i \delta \ln x_i = \sum n dx_i = \sum n d\left(\frac{n_i}{n}\right) = \sum \frac{ndn_i - n_i dn}{n} = 0 \quad (38)$$

ist. Bei der letzten Ableitung haben wir berücksichtigt, daß die Summe unserer Molmengen n , sowohl bei der Quellung wie beim Ionenaustausch im allgemeinen, variabel ist. Wir erhalten damit, speziell für einen Austauscher, der nur ein einziges Gegenion J enthält

$$\delta \left(RT \ln f_J^{1/z_J} f_R^{1/z_R} + \pi \left[\frac{v_J^*}{z_J} + \frac{v_R^*}{z_R} \right] \right) = - \frac{n_L'}{n_A'} \delta (RT \ln F'/x_L'). \quad (39)$$

Dabei haben wir wegen der Elektroneutralität von den Ausdrücken

$$n_J' z_J = n_R' z_R = n_A' \quad (40)$$

Gebrauch gemacht, wobei n_A die Anzahl der Moläquivalente im Autauscher bedeutet. An Stelle der z_i führen wir jetzt die stöchiometrischen Zahlen gemäß der Gleichung

$$v_i' = 1/z_i \quad (41)$$

ein und schreiben ferner zur Abkürzung

$$n_L/n_A = v_L; \quad v_J + v_R = v_{JR}; \quad v^\pm = \sum_{J,R,C} v_i. \quad (42)$$

Da die A.K. für die Ionen immer nur paarweise vorkommen, schreiben wir für den mittleren A.K. f^\pm :

$$[f^{\pm}]_{JR}' \equiv f_J^{v_J} \cdot f_R^{v_R}. \quad (43)$$

Ebenso kombinieren wir die Volumina der entgegengesetzt geladenen Ionen zum Gesamtvolumen gemäß der Gleichung

$$[v^\pm v^{*\pm}]_{JR} \equiv [v^*/z]_J + [v^*/z]_R. \quad (44)$$

Mit dieser Bezeichnung liefert die Integration der Gl. (39) schließlich

$$\begin{aligned} RT \ln [f^{\pm}]_{JR,L,e}' + [\pi v^\pm v^{*\pm}]_{JR,e} &= RT \ln [f^{\pm}]_{JR,L,a}' \\ &+ [\pi v^\pm v^{*\pm}]_{JR,a} - RT \int_a^e v_L' \delta \ln (F/x_L)'. \end{aligned} \quad (45)$$

Diese Formel stellt die Abhängigkeit des A.K. vom Wassergehalt dar, wobei der Index a einen zunächst willkürlichen Anfangszustand bezeichnet, auf den wir uns dabei beziehen. Sie gilt nicht nur für die monomere Form eines Austauschers, sondern für jede beliebige Mischform. In diesem Fall bedeutet f^\pm den mittleren Aktivitätskoeffizienten, und v^\pm ist über sämtliche vorhandenen Ionen zu nehmen.

Charakteristisch für die Formel (45) ebenso wie für weitere ähnliche Formeln ist, daß die A.K. in der Austauscherphase immer in Verbindung mit dem Ausdruck für die Vernetzungsdruckarbeit vorkommen.

Mittels (45) können wir zunächst nur den Unterschied der A.K. eines Austauschers mit verschiedenem Wassergehalt berechnen, wenn wir aus der experimentell ermittelten $v'_L - F'/x'$ -Kurve auf graphischem Wege das rechter Hand stehende Integral berechnen. Wenn wir uns mit einer Differenz aber nicht begnügen wollen, dann müssen wir den ideal verdünnten Zustand des Austauschers, bei welchem f^{\pm} gegen 1 strebt, experimentell zu realisieren versuchen. Dazu nimmt man das unvernetzte bzw. schwach vernetzte Austauscher-Gel^{5, 9, 10} und mißt die Werte des osmotischen Koeffizienten von möglichst hoher Verdünnung bis zu dem Zustand, der dem normalen Wassergehalt der vernetzten Form entspricht. Diesen osmotischen Koeffizienten, der durch die Gleichung

$$\Phi = \frac{\ln a_L'}{\ln x_L'} \quad (46)$$

definiert ist, setzen wir in Gl. (39) ein, wobei wir wiederum von (41) bis (44) Gebrauch machen und wegen des zuvor Gesagten $\pi = 0$ setzen. Das liefert uns zunächst

$$\delta \ln [f^{\pm}]'_{JR} = -v'_L [\ln x'_L \delta \Phi - (1 - \Phi) d \ln x'_L]. \quad (47)$$

Da im vorliegenden Fall in Näherung $x'_L \cong 1$ ist, so können wir in Reihe entwickeln und erhalten, wenn wir beachten, daß $v^\pm x'_A = 1 - x'_L$ ist, nach Durchführung der Integration

$$-\ln [f^{\pm}]'_{R,St} \cong v^\pm (1 - \Phi) + v^\pm \int_0^{St} (1 - \Phi) d \ln v^\pm x'_A. \quad (48)$$

⁹ H. P. GREGOR, B. R. SUNDHEIM, K. H. HELD and M. X. WAXMANN, J. Colloid. Sci. **7** (1952) 511.

¹⁰ G. E. BOYD und B. A. SOLDANO, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 170.

Wählen wir als obere Integrationsgrenze diejenige Konzentration, die sich normalerweise beim vernetzten Austauscher im Gleichgewicht mit Wasser einstellt, dann erhalten wir linker Hand den Wert des A.K. für diesen Zustand, den wir künftig als den Bezugszustand festsetzen wollen und durch den Index St kennzeichnen. Den Wert des obigen Integrals können wir ermitteln, wenn wir die gemessenen $(1-\Phi)$ -Werte gegen den Molenbruch der Ionensumme $v^{\pm}x_A$ auftragen und graphisch integrieren.

Wollen wir von diesem Zustand zu vernetzten Austauschern übergehen, dann müssen wir noch das Druckglied nach den bekannten Methoden^{5, 10, 11} bestimmen. Da diese Formel aber nur eine Differenz zweier Quellungsenergien enthält und diese erfahrungsgemäß klein gegenüber der Differenz der Aktivitätsglieder ist, können wir in den meisten Fällen auf die Ermittlung der ersteren Glieder verzichten.

Die integrale Wärmetönung bei der Quellung eines Austauschers vom Zustand der Feuchte F'_a bis zur Feuchte F'_e ergibt sich nach (16), (27), (30) und (45) zu

$$H = n_A [h_{L,e}^A - h_{L,a}^A]_{JR}' + [nh]_{L,e}' - [nh]_{L,a}' = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} [n'_{L,e} \ln [F/x_L]'_e - n'_{L,a} \ln [F/x_L]'_a - n_A \int_a^e v_L' d \ln [F/x_L]']. \quad (49)$$

Dabei können wir rechter Hand wegen (34) an Stelle der A.K. die Aktivitäten selbst verwenden. Es sei bemerkt, daß der erste Klammerausdruck die Differenz der Austauschwärme zwischen den beiden Quellungszuständen darstellt. Aus dieser Formel können durch Vergleich des links und rechts stehenden Gliedes die partiellen Wärmetönungen h_L und h_{JR}^A sofort entnommen werden.

Der Ionenaustausch

Nunmehr betrachten wir den Austausch zweier Ionen 1 und 2 gemäß der Gleichung

$$v_1'J_1' + v_{L1}'L' + v_2''J_2'' + v_{L2}''L'' \rightleftharpoons v_2'J_2' + v_{L2}'L' + v_1''J_1'' + v_{L1}''L''. \quad (50)$$

Führen wir die Reaktion vollständig von rechts nach links durch, dann erhalten wir nach Gl. (21) für die integrale freie Enthalpie:

$$\Delta G = \sum_{J_1, R, L} [n\mu]_i' - \sum_{J_2, R, L} [n\mu]_i - \sum_{J_1, C, L} [n\mu]_i'' + \sum_{J_2, C, L} [n\mu]_i''. \quad (51)$$

¹¹ H. P. GREGOR and J. J. BREGMANN, J. Colloid. Sci. 7 (1951) 245.

Setzen wir darin die Ausdrücke (2) bis (5) ein, und machen von (16), (27), (36) und (40) bis (43) Gebrauch, dann kommen wir zu dem Ausdruck

$$\Delta G = n_A \cdot RT \left(\ln \frac{[v^\pm]'_{1R,0} [v^\pm]''_{2C,0}}{[v^\pm]'_{2R,0} [v^\pm]''_{1C,0}} + \ln \frac{x_{1,0}^{v_1} x_{2,0}^{v_2}}{x_{2,0}^{v_2} x_{1,0}^{v_1}} \right. \\ \left. + \ln \frac{[F^{vL}]'_{1,0} [F^{vL}]''_{2,0}}{[F^{vL}]'_{2,0} [F^{vL}]''_{1,0}} + \frac{[\pi v^\pm v^{*\pm}]_{1R,0}}{RT} - \frac{[\pi v^\pm v^{*\pm}]_{2R,0}}{RT} \right). \quad (52)$$

Der letzte, rechter Hand stehende Logarithmus-Ausdruck verschwindet wegen der Kontinuitätsbedingung (23), wenn $F'_1 = F''_1$ und $F'_2 = F''_2$ ist, und der vorletzte nach Gl. (11), wenn beim Austauschvorgang kein Wassertransport stattfindet. Da diese beiden Bedingungen in Näherung aber immer erfüllt sind, und auch das Vernetzungsglied in der Regel nur einen unbedeutenden Beitrag liefert, so ist die integrale freie Enthalpie im wesentlichen durch das erste Glied im obigen Ausdruck bestimmt, in dem das Verhältnis der A.K. enthalten ist. Dieses Verhältnis läßt sich, wie später gezeigt wird, leicht ermitteln, ohne daß wir die Größen $f_{iR,0}$ bzw. $f_{iR,st}$ einzeln bestimmen. Natürlich können wir mittels der Gl. (45) und (48) diese beiden letzteren Größen, jede für sich, ermitteln. Arbeiten wir dabei mit verdünnten Lösungen, deren Feuchte nur unwesentlich von der des reinen Lösungsmittels abweicht, so nimmt das Integral in (45) meist so kleine Werte an, daß wir $f_{iR,0} \cong f_{iR,st}$ setzen können. Was die A.K. f_{1C} und f_{2C} in der Lösung anbelangt, so dürften diese im allgemeinen bekannt sein. In den meisten Fällen liegt jedoch ihr Verhältnis so nahe bei eins, daß es im obigen logarithmischen Ausdruck vernachlässigt werden kann.

Für das Gleichgewicht der obigen Reaktion (50) erhalten wir aus (25):

$$RT \ln \frac{[a^{v^\pm}]'_{1R} [a^{v^\pm}]''_{2C}}{[a^{v^\pm}]'_{2R} [a^{v^\pm}]''_{1C}} + [\pi v^\pm v^{*\pm}]_{1R} - [\pi v^\pm v^{*\pm}]_{2R} = 0, \quad (53)$$

Darin bedeutet a die mittlere Aktivität, die analog wie der mittlere A.K. in Gl. (43) definiert ist, und v^\pm und v^\pm haben die in (42) und (44) angegebene Bedeutung.

Die zur Auswertung dieser letzteren Gleichung erforderlichen A.K. beziehen sich nun nicht mehr wie bei (52) auf die monoionen Formen, sondern auf den Mischzustand. Um diese zu gewinnen, kombinieren wir die GIBBS-DUHEM-Gleichung (34) mit dem Differential der Gl. (53)

so, daß jeweils eine der beiden gesuchten Größen f'_{1R} bzw. f'_{2R} eliminiert wird. Für f'_{1R} erhalten wir zunächst

$$\delta \left(\ln [f^{\nu\pm}]'_{1R} + \frac{[\pi\nu v^*]_{1R}}{RT} \right) = - \frac{n'_2 z_2}{n_A} \delta \ln \frac{x_1^{\nu_1} [a^{\nu\pm}]'_{20}}{x_2^{\nu_2} [a^{\nu\pm}]'_{10}} - \nu'_L \delta \ln [F/x_L]' . \quad (54)$$

Eine ganz ähnliche Gleichung können wir für f'_{2R} gewinnen.

Wir führen nun die Integration dieser Gleichung in der Weise durch, daß wir beim reinen, mit dem Ion 1 beladenen Austauscher beginnen, der mit einer Lösung der Feuchte $F''_{1,0}$ im Gleichgewicht steht, und denken uns im weiteren Verlauf das Ion 1 gegen das Ion 2 in der Weise ausgetauscht, daß wir langsam der mit dem Austauscher im Gleichgewicht stehenden Außenlösung das Ion 2 hinzufügen, bis wir den gewünschten Mischzustand erreicht haben, bei dem die Feuchte über der Lösung $F''_{1,2}$ betragen soll. Auf diese Weise erhalten wir

$$\ln [f^{\nu\pm}]'_{1R,2} + \frac{[\pi\nu\pm v^*\pm]_{1R,2}}{RT} = \ln [f^{\nu\pm}]'_{1R,0} + \frac{[\pi\nu\pm v^*\pm]_{1R,0}}{RT} - \frac{n'_2 z_2}{n_A} \ln k_{1,2} + \int_0^{n'_2} \ln k_{1,2} \delta \frac{n'_2 z_2}{n_A} - \int_0^{1,2} \nu'_L \delta \ln [F/x_L]' . \quad (55)$$

Ganz analog finden wir für f'_2

$$\ln [f^{\nu\pm}]'_{2R,1} + \frac{[\pi\nu\pm v^*\pm]_{2R,1}}{RT} = \ln [f^{\nu\pm}]'_{2R,0} + \frac{[\pi\nu\pm v^*\pm]_{2R,0}}{RT} + \frac{n'_1 z_1}{n_A} \ln k_{1,2} - \int_0^{n'_1} \ln k_{1,2} \delta \frac{n'_1 z_1}{n_A} - \int_0^{2,1} \nu'_L \delta \ln [F/x_L]' . \quad (56)$$

Dabei haben wir zur Abkürzung geschrieben:

$$k_{1,2} = \frac{x_1^{\nu_1} [a^{\nu\pm}]'_{20}}{x_2^{\nu_2} [a^{\nu\pm}]'_{10}} . \quad (57)$$

Für die Ermittlung der A.K. $f_{iR,0}$ der monoionen Austauscherformen gilt das im Anschluß an Formel (52) Gesagte. Die weiterhin in den obigen Ausdrücken vorkommenden Integrale gewinnt man am besten dadurch, indem man jeweils die gemessenen Werte der Integranden $\ln k_{1,2}$ bzw. ν'_L gegen die Werte der Integrationsvariablen aufträgt und graphisch integriert.

Setzt man (55) und (56) in (53) ein, so erhält man

$$\ln \frac{[f^{\pm}]'_{1R,0}}{[f^{\pm}]'_{2R,0}} + \frac{[\pi\nu\nu^*]_{1R,0}^{\pm}}{kT} - \frac{[\pi\nu\nu^*]_{2R,0}^{\pm}}{RT} \\ = - \int_0^1 \ln k_{1,2} \delta \frac{n_2' z_2}{n_A} + \int_{1,0}^{2,0} \nu_L' \delta \ln [F/x_L]'. \quad (58)$$

Setzt man diesen Ausdruck in (52) ein, so kommt man zu der Formel

$$\Delta G = n_A RT \left(- \int_0^1 \ln k \delta \frac{n_2' z_2}{n_A} + \ln \frac{[f^{\pm}]''_{2c}}{[f^{\pm}]''_{1c}} + \ln \frac{x_{1,0}' \nu_1 \cdot x_{2,0}'' \nu_2}{x_{2,0}' \nu_2 \cdot x_{1,0}'' \nu_1} \right. \\ \left. + \frac{[x_L^{\nu_L}]'_{1R,0}}{[x_L^{\nu_L}]'_{2R,0}} \frac{[F^{\nu_L}]''_{2c,0}}{[F^{\nu_L}]''_{1c,0}} - \int_{1,0}^{2,0} [F/x_L]' \delta \ln \nu_L' \right). \quad (59)$$

Für diesen Ausdruck gilt das bereits unter (52) Gesagte.

Für die integrale Wärmetönung finden wir schließlich gemäß Gl. (30)

$$H^A = n_A RT^2 \left(\int_0^1 \ln k \delta \frac{n_2' z_2}{n_A} + \ln \frac{[f^{\pm}]''_{1c,0}}{[f^{\pm}]''_{2c,0}} \frac{[F/x_L]^{\nu_L}]''_{1c,0}}{[(F/x_L)^{\nu_L}]''_{2c,0}} \right. \\ \left. + \int_{1,0}^{2,0} [F/x_L]' \delta \ln \nu_L' \right). \quad (60)$$

Auf direktem calorimetrischem Wege läßt sie sich nach einem von CRUICKSHANK und MEARES¹² angegebenen Verfahren bestimmen. Die differentielle Wärmetönung errechnet man am zweckmäßigsten aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes nach der Formel (29). Bei Anwendung von Formel (26) kann man sich überzeugen, daß nach dem Einsetzen der A.K. gemäß Gl. (57) ebenfalls die Formel (29) resultiert. Experimentell kann die differentielle Enthalpie gewonnen werden, indem man die Wärmetönung als Funktion der ausgetauschten Ionenmenge durchmißt und auf graphischem Wege daraus die letztere ermittelt.

Der Ionenaustausch mit Elektrolytadsorption

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir stillschweigend vorausgesetzt, daß die Beladungskapazität des Austauschers nur durch das an der Matrix gebundene Festion bestimmt ist. Im allgemeinen, be-

¹² E. H. CRUICKSHANK and P. MEARES, Trans. Faraday Soc. **53** (1957) 1289.

sonders bei höheren Konzentrationen wird aber ein Teil des normalerweise in der Lösung befindlichen Elektrolyten vom Austauscher absorbiert, wodurch die Konzentration der Gegenionen erhöht erscheint. Bezeichnen wir diese relative Erhöhung ihrer Molmenge mit η_1 bzw. η_2 , so müssen wir in Gl. (21) die Molzahlen in der Austauscherphase mit dem Faktor $(1 + \eta_1)$ bzw. $(1 + \eta_2)$ multiplizieren und den entsprechenden Betrag in der Lösungsphase in Abzug bringen. An Stelle von (52) schreiben wir jetzt

$$RT \ln \frac{[a^{\nu \pm (1+\eta)}]_{1R,c}'}{[a^{\nu \pm (1+\eta)}]_{2R,c}} \cdot \frac{[a^{\nu \pm (1-\eta)}]_{2c}''}{[a^{\nu \pm (1-\eta)}]_{1c}''} + [\pi \nu^{\pm} (1 - \eta) v^{*\pm}]_{1R,c} - [\pi \nu^{\pm} (1 - \eta) v^{*\pm}]_{2R,c}. \quad (61)$$

Zur Abkürzung haben wir die mittleren Aktivitäten gemäß den Gleichungen

$$[a^{\nu \pm (1+\eta)}]_{iR,C} \equiv a_i^{\nu_i(1+\eta_i)} \cdot a_R^{\nu_R} \cdot a_C^{\nu_C \eta_i};$$

$$[a^{\nu \pm (1-\eta)}]_{iC} \equiv a_i^{\nu_i(1-\eta_i)} \cdot a_C^{\nu_C(1-\eta_i)} \quad (62)$$

eingeführt und ebenso die mittleren Volumina:

$$[\nu^{\pm} (1 + \eta) v^{*\pm}]_{iR,C} = \nu_i (1 + \eta_i) v_i^* + \nu_R v_R^* + \eta_i \nu_i v_C^*. \quad (63)$$

Die Werte von η_1 und η_2 sind natürlich noch irgendwelche Funktionen der ionischen Zusammensetzung, sowie der Konzentration. Wir sehen sie der Einfachheit halber im folgenden als konstant an, was in Näherung sicher erfüllt sein dürfte. Unter dieser Voraussetzung erhalten wir nach dem in vorhergehendem Abschnitt beschriebenen Verfahren für die A.K. die Ausdrücke:

$$\begin{aligned} & \ln [f^{\nu \pm (1+\eta)}]_{1R,C,2}' + \frac{[\pi \nu (1 + \eta) v^{*\pm}]_{1R,C,2}^{\pm}}{RT} \\ &= \ln [f^{\nu \pm (1+\eta)}]_{1R,C,0}' + \frac{[\pi \nu (1 + \eta) v^{*\pm}]_{1R,C,0}^{\pm}}{kT} - \frac{n_2' z_2}{n_A} \cdot \ln k_{1,2,C} \\ & \quad + \int_0^{n_2'} \ln k_{1,2,C} \delta \frac{n_2' z_2}{n_A} - \int_{1R,C,0}^{1R,C,2} \nu_L' \delta \ln [F/x_L]' \end{aligned} \quad (64)$$

bzw.

$$\begin{aligned} \ln [f^{\nu \pm (1+\eta)}]_{2R,C,1}' + \frac{[\pi \nu \pm (1+\eta) v^*]_{2R,C,1}}{kT} \\ = \ln [f^{\nu \pm (1+\eta)}]_{2R,C,0}' + \frac{[\pi \nu \pm (1+\eta) v^*]_{2R,C,0}}{kT} + \frac{n_1' z_1}{n_A} \ln k_{1,2,C} \\ - \int_0^{n_1'} \ln k_{1,2,C} \delta \frac{n_1' z_1}{n_A} - \int_{2R,C,0}^{2R,C,2} \nu_L' \delta \ln [F/x_L]'. \end{aligned} \quad (65)$$

Für die Aktivitätskoeffizienten gilt hier die Beziehung (62), wenn man an Stelle der Größen a die Größen f einsetzt. Die Bedeutung von $k_{1,2,C}$ folgt aus Formel

$$k_{1,2,C} = \frac{[x^{\nu(1+\eta)}]_1'}{[x^{\nu(1+\eta)}]_2'} \cdot \frac{[a^{\nu \pm (1-\eta)}]_{2c}''}{[a^{\nu \pm (1-\eta)}]_{1c}''}. \quad (66)$$

Man kann daraus ersehen, wie man aus den in vorhergehendem Abschnitt gewonnenen Formeln für das reine Austauschgleichgewicht die entsprechenden Ausdrücke für das mit einer Adsorption verbundene Gleichgewicht gewinnen kann. So ist z. B. die Gl. (58) unmittelbar für den letzteren Fall zu verwenden, wenn man darin $k_{1,2}$ durch $k_{1,2,C}$ ersetzt.

4. Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit anderen theoretischen Ansätzen

Für den Fall, daß der Ionenaustausch ohne Änderung des Wassergehaltes und der Feuchte vonstatten geht, stimmt unsere Formel (59) für die freie Enthalpie vollkommen mit der von ARGERSINGER, DAVIDSON und BONNER⁶ und EKEDAH, HÖGFELDT und SILLÉN⁷ angegebenen Formel überein. Tatsächlich dürfte dieser Fall in der Praxis aber niemals erfüllt sein, und es muß dem Experiment überlassen bleiben, die Größe dieser Abweichungen zu ermitteln.

Dagegen entbehrt die Vorstellung von GREGOR¹, daß die freie Enthalpie durch die Quellungsarbeit bedingt sein soll, der thermodynamischen Grundlage. Das diesbezügliche Glied, welches in der Formel (52) an letzter Stelle steht, ist nämlich im allgemeinen dem ersten Glied, dem eigentlichen Hauptglied, entgegengesetzt gerichtet und seinem Betrag nach nur unbedeutend. Bei dem von GREGOR gemachten Versuch, die Partialvolumina v_1^* und v_2^* der beiden Ionen durch

ihre Hydratationsvolumina zu ersetzen, um das umgekehrte Vorzeichen zu erzwingen, war sicher der Wunsch der Vater des Gedankens. Es hätte sich erübrigt, hier nochmals auf diese von anderen Autoren⁵ längst kritisierte GREGORSche Vorstellung einzugehen, wenn diese Theorie nicht in neueren Monographien^{13, 14}, wohl in Unkenntnis des wirklichen Sachverhalts, zur Erklärung der Austauschgleichgewichte herangezogen worden wäre.

Die Theorie von GAINES und THOMAS⁹, die den ernsthaften Versuch macht, das Ionenaustauschgleichgewicht unter Einbeziehung der Wasserphase als ein ternäres System zu behandeln, ist durch eine Reihe von Fehlern entstellt, von denen die wichtigsten hier aufgeführt seien:

1. Definition der chemischen Potentiale. An Stelle der normalerweise verwandten Molenbrüche [siehe Gl.(11)] werden Ausdrücke der Form $N_1 = n_1 z_1 / (n_1 z_1 + n_2 z_2)$ verwandt. Es fehlt darin die Lösungsmittelkomponente. Nun ist es aber eine Eigenheit der Thermodynamik, daß eine partielle molare Größe von der Konzentration aller übrigen Bestandteile abhängig ist, was hier sicher bezüglich des Lösungsmittels nicht berücksichtigt ist. Da diese Ausdrücke nicht nur in der Austauscherphase, sondern auch in der Lösungsphase gebraucht werden, kann man sich Fälle überlegen, in denen das aus dieser Definition entspringende ideale System im Widerspruch mit der Erfahrung steht. In einem solchen System würde beispielsweise die Dampfdruckerniedrigung unabhängig von der Menge des Lösungsmittels selbst sein. Ein weiterer daraus folgender Widerspruch liegt in der noch abgeleiteten Formel: $n_1 \delta \ln f_1 = -n_L \delta \ln a_L$. Hier ist in der GIBBS-DUHEM-Formel der A. K. mit der Aktivität gepaart, während normalerweise entweder A. K. oder Aktivitäten in dieser Formel vorkommen. Ferner wird abgeleitet: $\sum N_1 \delta \ln N_1 = dN_1/z_1 + dN_2/z_2$, während normalerweise dieser Ausdruck verschwindet [siehe Gl.(38)].

2. Der Vernetzungsdruck wurde nicht berücksichtigt. Das führt zu Fehlschlüssen, wie das folgende Beispiel zeigen soll. Wir betrachten die Lösung irgendeines Stoffes in einem bestimmten Lösungsmittel und das reine Lösungsmittel miteinander. Ein Dampfdruckgleichgewicht kann sich zwischen diesen beiden Systemen nicht einstellen,

¹³ R. GRIESSBACH, Austauschadsorption in Theorie und Praxis. Akademie Verlag Berlin 1957.

¹⁴ F. HELFFERICH, Ionenaustauscher, Bd. I, Verlag Chemie 1959.

da immer $\mu'_L < \mu''_L$ und somit auch $a'_L < a''_L$ ist. Die Verhältnisse ändern sich, sobald wir die Lösung, nicht aber das reine Lösungsmittel unter Druck setzen. Dann bleibt zwar die Beziehung $a'_L < a''_L$ unverändert bestehen, aber wenn wir den äußeren Druck solange steigern, bis wir den osmotischen Druck erreicht haben, wird $\mu'_L = \mu''_L$ und somit

$$RT \ln a'_L + \pi v = RT \ln a''_L. \quad (67)$$

Das entspricht dem sich normalerweise in einer osmotischen Zelle einstellenden Endzustand. In unserem Austauschersystem übernimmt der Vernetzungsdruck die Rolle des osmotischen Druckes, wodurch überhaupt erst ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Phasen ermöglicht wird. Läßt man aber in der obigen Gleichung πv einfach weg, so würde daraus folgen, daß die Wasseraktivität des Austauschers im Gleichgewicht mit reinem Wasser immer 1 sein müßte, ein Trugschluß, dem man zuweilen in der Literatur begegnet¹². Das hätte wiederum zur Folge, daß die Aktivität des gelösten Stoffes und somit auch dessen Aktivitätskoeffizient gleich Null sein müßte. Man kann zwar beim Vergleich zweier verschiedener Zustände eines Austauschers den Quellungsdruck in der Differenz vernachlässigen, nicht aber beim Vergleich mit der Lösungsphase.

Die unbedenkliche Anwendung solcher und ähnlicher thermodynamischer Pseudosysteme hat nun leider in der neueren Literatur zum Konfusionismus* geführt. So wird man beispielsweise in der Monographie von HELFFERICH¹⁴ belehrt, daß die Änderung der freien Enthalpie im Standardzustand beim Ionenaustausch $A \rightarrow B$ durch den Ausdruck

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_B^A$$

dargestellt wird. Die Größe K_B^A entspricht dabei genau unserem Ausdruck (25) bzw. (53). Allerdings wird nun behauptet, man könne dabei das Quellungsmitglied einfach weglassen und diesen Einfluß in den A.K. einbeziehen, was zu dem erwähnten Dilemma führt, daß die A.K. Null werden müssen. Was nun die Größe K_B^A anbelangt, so soll diese definitionsgemäß 1 werden, was mit unseren obigen Über-

* Wer über die Bedeutung dieses Wortes gut informiert sein will, dem sei das Studium der betreffenden Literatur empfohlen.

legungen in Übereinstimmung ist. Nun wird allerdings gesagt, daß diese Aussage nur für das molare System gilt und daß es noch ein rationales System gibt, zu welchem der Autor schreibt: „Wenn dagegen rationale Aktivitäten verwendet werden (Standardzustand der reinen, nur mit Gegenionen beladenen Austauscher), gelangt man zur rationalen Gleichgewichtskonstanten, deren zahlenmäßiger Wert für die Selektivität charakteristisch ist. Die A.K. sind in diesem Fall lediglich Korrekturgrößen, die der Änderung des Gleichgewichtskoeffizienten mit dem Äquivalentanteil Rechnung tragen.“ Nachdem die Größe K_B^A nun so erläutert wurde, erfährt man später, wie sie sich mit der Temperatur ändert, und zwar gilt hier:

$$\partial (\ln K_B^A) / \partial T = \Delta H^\circ / RT^2.$$

Hat man nun mit dem molaren System gearbeitet, so wird man mit Bestürzung feststellen müssen, daß die Enthalpie identisch verschwinden muß, wegen $K_B^A = 1$. Mit dem rationalen System hat man dagegen mehr Erfolg, man erhält jetzt eine endliche Enthalpie und man trifft sogar ins Schwarze, wenn man die A.K., die ja, wie oben bemerkt, nur Korrekturgrößen darstellen, gleich 1 setzt. Denn damit kommt man auf die Formel (29) und somit auch auf den richtigen Wert der Enthalpie. Freilich muß man, wenn man den Einfluß des Vernetzungsdruckes dabei in die A.K. einbezieht, fordern, daß dieser gleichzeitig auch Null sein muß, also $f = 1 = 0$. Hier ist ein Kommentar überflüssig.

Demgegenüber muß nun festgestellt werden:

1. Es gibt nur ein einziges thermodynamisches System zur Beschreibung des Ionenaustauschgleichgewichtes, nämlich das GIBBS-DONNAN-GUGGENHEIMSche Modell. Freie Energie und Enthalpie des Ionenaustausches sind dabei eindeutige Größen.

2. Die A.K. in der Ionenaustauscherphase sind ebenfalls eindeutige Größen. Diese hängen wohl von der Wahl des Bezugssystems ab — es gibt ein symmetrisches und ein unsymmetrisches¹⁵, letzteres haben wir unserer Arbeit zugrunde gelegt —, aber zwischen beiden Systemen gibt es eine eindeutige Beziehung, die eine gegenseitige Umrechnung der beiden A.K. ermöglicht.

¹⁵ Siehe z. B. I. PRIGOGINE und R. DEFAY, Chemical Thermodynamics. S. 335, Longmans 1954.

Der Autor schlägt vor, diese A.K. immer im unsymmetrischen System anzugeben. Das entspricht dem üblichen Vorgehen bei den Lösungen.

Die Ermittlung dieser Aktivitätskoeffizienten dürfte ein vordringliches Ziel der Untersuchungen auf dem Gebiet der Ionenaustauscher sein. Erst wenn genügend Zahlenmaterial darüber vorliegt, können elektrostatische Theorien die hier vorliegenden Verhältnisse weiter klären.

Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Alkalihalogeniden, II

Von

W. BIERMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 13. Februar 1960)

Im Teil I¹ dieser Arbeit wurden der Aufbau der Apparatur, die Versuche zur Bestimmung der Einstellungsgeschwindigkeit der Druckkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit und die Meßergebnisse an *NaCl*-Proben beschrieben. Es soll nun über die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Kaliumhalogenide *KCl* und *KJ* berichtet werden. Zum Schluß folgt eine zusammenfassende Diskussion der Druckkoeffizienten der untersuchten Alkalihalogenide.

Die elektrische Leitfähigkeit von *KCl*

KCl ohne Zusätze. Es wurden drei Einkristalle und drei Preßkörper untersucht. Die Leitfähigkeit der Proben zeigt Abb. 1. Die Meßpunkte der drei Einkristalle liegen alle auf einer Kurve, die mit A markiert wurde. Erst unterhalb von 500 °C erfolgt ein langsames Umbiegen der Eigenleitung in den Störleistungsast. Die Einkristallproben sind folglich alle sehr rein. Es zeigte sich jedoch, daß die Reinheit der Proben bei hoher Temperatur und häufiger Druckbehandlung langsam abnahm. Mit der Messung der Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wurde daher bei tiefen Temperaturen begonnen; zum Schluß wurden die Messungen bei hoher Temperatur ausgeführt. Nach Abschluß der Druckmessungen, die stets einige Tage dauerten, wurde die Leitfähigkeit einer der reinen Einkristallproben erneut gemessen. Das Ergebnis zeigt die Kurve A*. Man findet eine sehr starke Verschiebung des Störleistungsastes; er beginnt nicht mehr unterhalb

¹ Teil I, W. BIERMANN, Z. physik. Chem. Neue Folge 25 (1960) 90.

von 500°C, sondern bereits bei etwa 600°C. Der Gehalt an Verunreinigungen hat folglich während der Messungen zugenommen. Er liegt jedoch noch weit unter dem Wert, den die untersuchten Analysen-

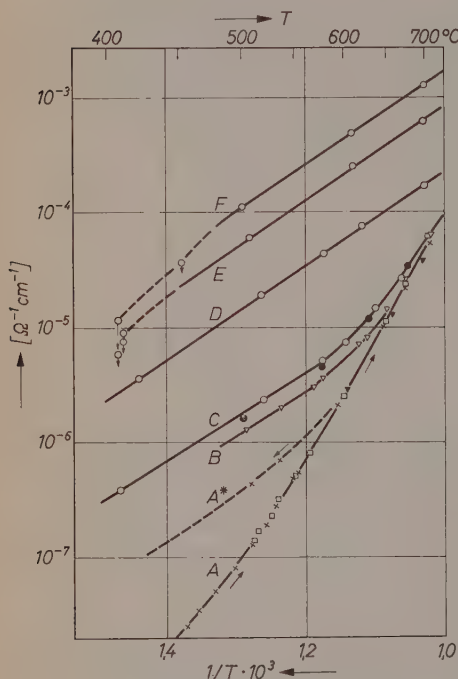


Abb. 1. Elektrische Leitfähigkeit von KCl ; Kurve A: 3 Einkristalle (\square , \times , ∇); Kurve B: Preßkörper aus KCl p. a. Merck (∇); Kurve C: Preßkörper aus KCl Riedel-de Haen (\circ), Preßkörper aus KCl Riedel-de Haen (\bullet); Kurve D: Preßkörper aus $KCl + 0,01 \text{ Mol-}\%$ $SrCl_2$; Kurve E: Preßkörper aus $KCl + 0,1 \text{ Mol-}\%$ $SrCl_2$; Kurve F: Preßkörper aus $KCl + 0,2 \text{ Mol-}\%$ $SrCl_2$

konstanter Temperatur erfolgte. Die Länge der Pfeile in Abb. 1 gibt die Abnahme der Leitfähigkeit innerhalb einer Stunde wieder. Da die

substanzen schon zu Beginn der Messungen besaßen. Kurve B zeigt die Leitfähigkeit eines Preßkörpers aus KCl p. a. Merck, Kurve C aus KCl von Riedel-de Haen. Die Meßpunkte des dritten Preßkörpers liegen zwischen den Kurven B und C. Eine zusätzliche Verschmutzung der Preßkörper in der Bombe wurde nicht beobachtet.

Die gemessene Eigenleitung von KCl läßt sich durch folgende Exponentialfunktion darstellen:

$$\sigma = 6,5 \cdot 10^6 \exp(-49600/RT).$$

KCl mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen. Als Zusatz wurde $SrCl_2$ benutzt. Das Sr^{++} -Ion besitzt einen Radius von 1,27 Å, der sich nur um 5% von dem des K^+ -Ions mit 1,33 Å unterscheidet (Radien nach GOLDSCHMIDT). Die Leitfähigkeit von KCl mit Zusätzen von $SrCl_2$ wurde bereits gemessen². Die Leitfähigkeit der untersuchten Proben ist in Abb. 1 eingezeichnet. Bei den Proben E und F konnten oberhalb 500°C gut reproduzierbare Werte gemessen werden, während bei tieferen Temperaturen eine Abnahme der Leitfähigkeit bei

² C. WAGNER und P. HANTELMAHN, J. chem. Physics 18 (1950) 73. — H. KELTING und H. WITT, Z. Physik. 126 (1949) 697. — H. WITT, Z. Physik. 134 (1952) 117.

Werte unterhalb der zu erwartenden Leitfähigkeit liegen, ist anzunehmen, daß unterhalb 500°C die Löslichkeitsgrenze für $SrCl_2$ in KCl bei den Proben E und F überschritten ist. Vermutlich scheidet sich das überschüssige $SrCl_2$ als neue, schlechter leitende Phase aus. Die gleiche Erscheinung wurde bereits früher an $AgBr$ - und $CuBr$ -Mischkristallen gefunden^{3,4}. Die Leitfähigkeitskurve der Probe D mit

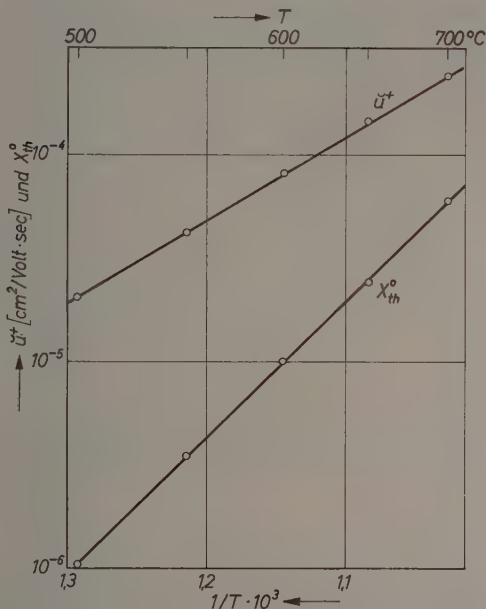


Abb. 2. Beweglichkeit und Leerstellenkonzentration im KCl

einem Zusatz von nur 0,01 Mol-% zeigt auch unterhalb 500°C den erwarteten Verlauf; ihr Gehalt an $SrCl_2$ liegt folglich wohl noch unterhalb der Löslichkeitsgrenze.

Aus der gemessenen Leitfähigkeit der Proben mit und ohne Zusätze von zweiwertigen Kationen läßt sich die Beweglichkeit und die Leerstellenkonzentration berechnen¹. Das Ergebnis zeigt Abb. 2; eingetragen ist der Molenbruch der thermischen Leerstellen x_{th}^o und die Beweglichkeit u^+ . Für die Berechnung wurden die von TUBANDT,

³ E. KOCH und C. WAGNER, Z. physik. Chem., Abt. B 38 (1938) 295.

⁴ W. BIERMANN, Diplomarbeit, Göttingen 1957.

REINHOLD und LIEBOLD⁵ gemessenen Überföhrungszahlen benutzt. Die berechneten Werte lassen sich durch folgende Exponentialfunktionen darstellen:

$$u^+ = 2,8 \exp(-18100/RT)$$

$$x_{ih}^0 = 290 \exp(-29700/RT).$$

Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von *KCl*

KCl ohne Zusätze. Die gemessene Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von *KCl* gibt Abb. 3 wieder. Die Kurve A zeigt die Druckkoeffizienten der drei Einkristalle; ebenso wie bei der Leitfähigkeit liegen auch die Meßpunkte der Druckabhängigkeit noch

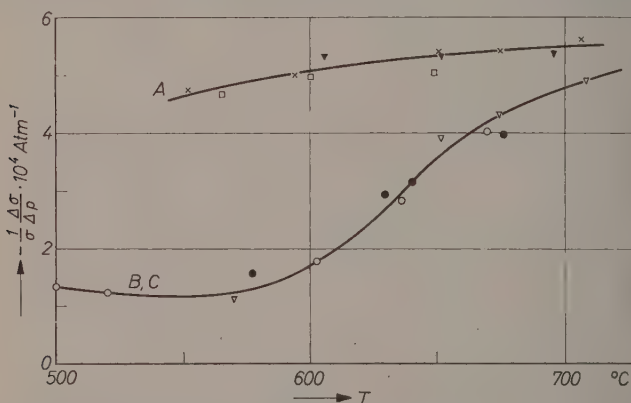


Abb. 3. Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von *KCl* (vgl. Beschriftung der Abb. 1)

hinreichend genau auf einer Kurve. Da die Leitfähigkeitskurve erst unterhalb 500°C in die Störleitung umbiegt, konnte in einem Intervall von 550 bis 710°C die Druckabhängigkeit der Eigenleitung gemessen werden. Damit ist sichergestellt, daß die gefundenen Werte nicht doch noch durch eine geringe Störleitung, wie sie in der Nähe des Übergangsintervalles zwischen Eigenleitung und Störleitung stets vorhanden ist, verfälscht wurden.

Die an den Preßkörpern gefundenen Druckkoeffizienten liegen ebenfalls alle recht gut auf einer Kurve B, C. Der Wendepunkt dieser

⁵ C. TUBANDT, H. REINHOLD und G. LIEBOLD, Z. anorg. Chem. **197** (1931) 225.

Kurve liegt bei etwa der gleichen Temperatur, bei der auch die Eigenleitung in die Störleitung übergeht. Unterhalb 550°C gibt die Kurve die Druckabhängigkeit der Störleitung wieder, die durch die Änderung der Beweglichkeit unter Druck hervorgerufen wird. Die Druckabhängigkeit der Eigenleitung ist aus dieser Kurve nicht mehr zu entnehmen; erst bei etwa 750°C wird sie in die verlängerte Kurve A einmünden. Die Kurve B, C gibt im Übergangsgebiet zwischen Eigenleitung und Störleitung recht gut den zu erwartenden Verlauf¹ wieder.

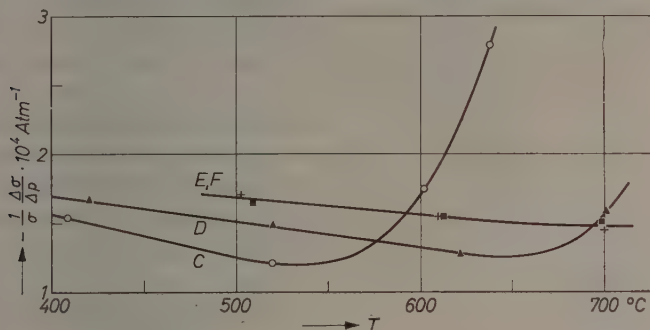


Abb. 4. Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von KCl mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen (vgl. Beschriftung der Abb. 1)

Der Unterschied zwischen den Druckkoeffizienten der Einkristalle A und der Preßkörper B und C beruht nur auf dem unterschiedlichen Gehalt an Verunreinigungen. Beim NaCl ¹ waren die untersuchten Preßkörper, beim KCl die benutzten Einkristalle sauberer. Die Druckkoeffizienten von NaCl und KCl zeigen die gleiche theoretisch zu erwartende Gesetzmäßigkeit.

KCl mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen. Die Abb. 4 zeigt die Druckkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit der Proben mit Zusätzen von SrCl_2 . Kurve C zeigt zum Vergleich die Druckabhängigkeit eines Preßkörpers aus Analysensubstanz. Man beachte den gegen Abb. 3 veränderten Maßstab von Abszisse und Ordinate, durch den die Kurve C im Übergangsgebiet steiler erscheint. Bei etwa 700°C erfolgt bei der Probe mit 0,01 Mol-% SrCl_2 (Kurve D) bereits ein leichter Anstieg der Druckabhängigkeit mit steigender Temperatur, der durch die thermisch gebildeten Leerstellen bewirkt wird. Die Meßpunkte der beiden Proben mit Zusätzen von 0,1 und 0,2 Mol-%

$SrCl_2$ liegen auf der gleichen Kurve (E, F), die im ganzen Temperaturintervall die Druckabhängigkeit der Störleitung wiedergibt.

Man findet bei den untersuchten $KCl + SrCl_2$ -Proben die gleiche Gesetzmäßigkeit für die Druckabhängigkeit der Störleitung, wie sie beim $NaCl$ mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen gefunden wurde:

Die Proben mit Zusatzkonzentrationen von 0,1 und 0,2 Mol-% zeigen jeweils die gleiche Druckabhängigkeit, die über der der Proben mit einem Zusatz von 0,01 Mol-% liegt, während die Proben mit dem geringsten Zusatz (unerwünschte Verunreinigungen) den kleinsten Druckkoeffizienten besitzen. Eine mögliche Erklärung wurde bereits am Schluß von Teil I¹ diskutiert.

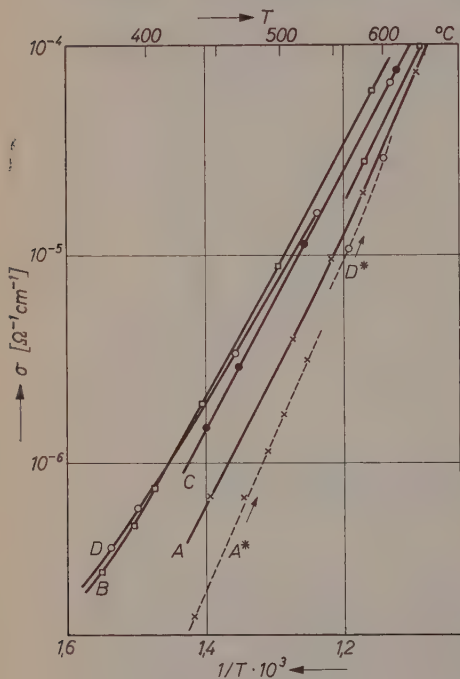


Abb. 5. Elektrische Leitfähigkeit von KJ . Proben A und B: Einkristalle; Proben C und D: Preßkörper

Die elektrische Leitfähigkeit von KJ

KJ ohne Zusätze. Untersucht wurden je zwei Einkristalle und Preßkörper aus KJ . Abb. 5 zeigt die gemessene Leitfähigkeit dieser Proben. Das Ergebnis weicht von dem beim $NaCl$ und KCl gefundenen völlig ab. Während beim $NaCl$ und KCl stets ein Eigenleitungsast und ein Störleitungsast auftraten und die Meßpunkte der Eigenleitung alle

auf der gleichen Kurve lagen, findet man beim KJ kein Umbiegen der Leitfähigkeitskurve; außerdem liegen die Meßpunkte der vier Proben auf verschiedenen Kurven, die sich im Extremfall in der Leitfähigkeit um einen Faktor 3 unterscheiden. Ferner wurde beobachtet, daß die Leitfähigkeit, die nach dem Einbau einer Probe in die Druckbombe während des Aufheizens gemessen wurde, geringer war als die Leitfähigkeit, die sich nach einer Temperzeit von etwa 12 Stunden einstellte. In Abb. 5 sind die Leitfähigkeiten, die zuerst gemessen

wurden, als gestrichelte Kurven A* und D* eingezeichnet worden; sie sind nicht reproduzierbar, die Leitfähigkeit steigt langsam auf einen Endwert A bzw. D an. Die Endwerte sind reproduzierbar. Bei den *NaCl*- und *KCl*-Proben wurde dagegen schon während des Aufheizens die richtige, reproduzierbare Leitfähigkeit gefunden.

Da die Leitfähigkeitskurven nicht aus zwei Geraden mit verschiedener Steigung zusammengesetzt sind, ist die Frage, ob die gemessenen Kurven die Eigenleitung oder bereits die Störleitung darstellen. Obwohl die Unterschiede in den Absolutwerten bei fast gleicher Steigung der Kurven Kennzeichen der Störleitung sind, kann man doch wohl auf Grund der noch zu diskutierenden Ergebnisse der Messungen unter Druck annehmen, daß hier Eigenleitung vorliegt. Frühere Messungen^{6,7} an reinem *KJ* bestätigen diese Annahme; auch sie zeigten das andersartige Verhalten von *KJ* gegenüber den übrigen Alkalihalogeniden.

Die Kurven A und B lassen sich zwischen 500 und 600 °C durch folgende Exponentialfunktionen darstellen:

$$A: \sigma = 1,3 \cdot 10^4 \exp(-34200/RT)$$

$$B: \sigma = 1,1 \cdot 10^3 \exp(-28600/RT).$$

KJ mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen. Ebenso wie bei den Analysensubstanzen konnte auch bei den Proben mit Zusätzen von

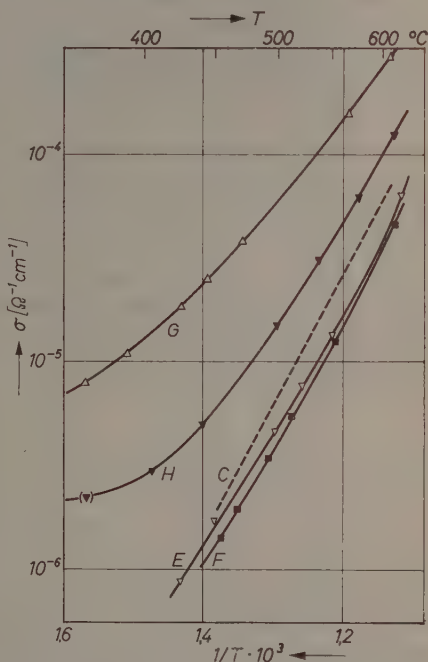


Abb. 6. Elektrische Leitfähigkeit von *KJ* mit Zusätzen. Probe E: *KJ* + 0,01 Mol-% *BaJ₂*; Probe F: *KJ* + 0,1 Mol-% *BaJ₂*; Probe G: *KJ* + 1,0 Mol-% *BaJ₂*; Probe H: *KJ* + 0,1 Mol-% *PbJ₂*.

⁶ W. LEHFELD, Z. Physik 85 (1933) 717.

⁷ T. E. PHIPPS and E. G. PARTRIDGE, J. Amer. chem. Soc. 51 (1929) 1331.

zweiwertigen Kationen keine Gesetzmäßigkeit gefunden werden, obwohl gerade die Leitfähigkeit von Proben mit Zusätzen ein wichtiges Hilfsmittel zur Klärung der offenen Fragen sein sollte. Untersucht wurden Proben mit Zusätzen von BaJ_2 und PbJ_2 . Der Radius von Ba^{++} beträgt 1,43 Å, von Pb^{++} 1,32 Å, während das K^+ -Ion einen Radius von 1,33 Å besitzt (Radien nach GOLDSCHMIDT). Die Leitfähigkeit der Proben mit Zusätzen zeigt Abb. 6. Zum Vergleich wurde die Leitfähigkeit eines Preßkörpers aus reinem KJ (Probe C) als gestrichelte Kurve eingezeichnet. Die Proben E und F besitzen etwa die Leitfähigkeit wie die Proben ohne Zusatz; der Absolutwert liegt noch unter dem der Proben B, C und D (Abb. 5), die Steigung dagegen ist etwas geringer. Erst die Leitfähigkeit der Probe G mit einem Zusatz von 1 Mol-% ist merklich größer als die der reinen Substanzen, während die Steigung geringer ist, so daß sie den für Proben mit Zusätzen typischen Verlauf besitzt. Auffallend ist zwar, daß unterhalb 450 °C die Steigung der Kurve stark abnimmt. Zum Vergleich seien einige Aktivierungsenergien als Maß für die Steigung in der Umgebung von 500 °C angegeben:

Probe A:	34,2 kcal/Mol
Probe B und C:	28,6 kcal/Mol
Probe D:	27,1 kcal/Mol
Probe E:	23,8 kcal/Mol
Probe G:	18,6 kcal/Mol.

Bei der Probe H wurde PbJ_2 als Zusatz benutzt. Die Leitfähigkeit sollte etwa mit der der Probe F übereinstimmen. Unterhalb von 400 °C erfolgt mit fallender Temperatur nur noch eine sehr geringe Abnahme der Leitfähigkeit; außerdem sind die gemessenen Werte nicht mehr konstant, sie ändern sich mit der Zeit ohne erkennbare Gesetzmäßigkeit.

Aus der gemessenen Leitfähigkeit der KJ -Proben mit und ohne Zusätze von zweiwertigen Kationen kann man nicht wie beim $NaCl$ und KCl die Leerstellenkonzentration und Beweglichkeit berechnen.

Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von KJ

KJ ohne Zusätze. Die Ergebnisse der Messungen der Druckabhängigkeit an reinem KJ sind in Abb. 7 wiedergegeben. Die Meßpunkte der beiden Einkristalle und die der beiden Preßkörper wurden durch je eine Gerade verbunden. Die Druckkoeffizienten der Ein-

kristalle sind beim *KJ* größer als die der Preßkörper, während beim *NaCl* kein Unterschied zu erkennen war. In einem Temperaturintervall von über 250 °C sind die Druckkoeffizienten fast konstant;

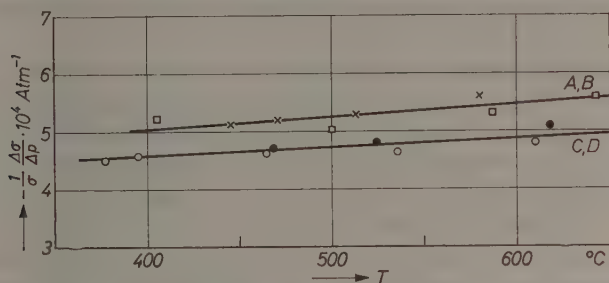


Abb. 7. Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von *KJ* (vgl. Beschriftung der Abb. 5)

ein Umbiegen der Kurven bei tieferen Temperaturen ist nicht zu beobachten. Nach der beim *NaCl* und *KCl* gefundenen Gesetzmäßigkeit sollte daher auch bei 400 °C die Zahl der durch Verunreinigungen

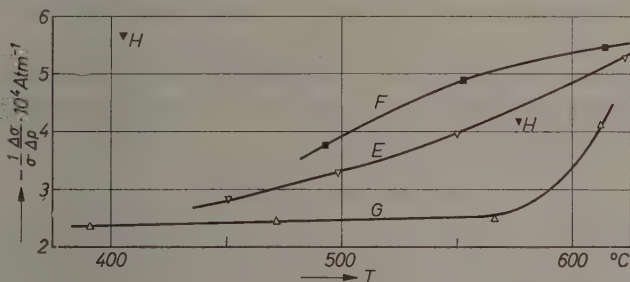


Abb. 8. Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von *KJ* mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen (vgl. Beschriftung der Abb. 6)

gebildeten Leerstellen gegenüber der Zahl der thermischen noch verschwindend gering sein, so daß ein Umbiegen der zugehörigen Leitfähigkeitskurve erst unterhalb 400 °C auftreten sollte. Die gemessene Leitfähigkeit (Abb. 5) widerspricht diesem Befund nicht.

KJ mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen. Die Abb. 8 zeigt die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Proben mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen. Bei der Probe G mit einem Zusatz von 1 Mol-% BaJ_2 sind die Druckkoeffizienten unterhalb 570 °C konstant, während nach höheren Temperaturen ein Anstieg erfolgt.

Der Verlauf entspricht der bei Proben aus NaCl und KCl mit einem Zusatz von 0,01 Mol-% zweiwertiger Kationen gefundenen Druckabhängigkeit. Bei den Proben E und F dagegen erfolgt in dem gemessenen Intervall eine langsame Abnahme der Druckkoeffizienten mit fallender Temperatur, während man aus dem Verlauf der Leitfähigkeitskurve (Abb. 6) schließen sollte, daß die Druckabhängigkeit etwa gleich der der reinen KJ -Proben sein sollte. Die an dem Preßkörper aus $\text{KJ} + 0,1 \text{ Mol-\% } \text{PbJ}_2$ gemessenen Druckkoeffizienten, bei denen zum Teil große Abweichungen von den eingezeichneten Mittelwerten auftraten, zeigen keine Gesetzmäßigkeit; ein Meßpunkt liegt mit $-7,6 \cdot 10^{-4} \text{ Atm}^{-1}$ bei 616°C sogar außerhalb der Abbildung. Da die Leitfähigkeit dieser Probe nicht immer reproduzierbar war, ist es verständlich, daß für die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit keine befriedigenden Werte mehr gefunden werden konnten.

Diskussion der gemessenen Druckkoeffizienten

Die Zahl der thermisch fehlgeordneten Kationen ist für SCHOTTKY-Fehlordnung gegeben durch

$$n_{\text{th}}^{\circ} = N \exp\left(-\frac{\bar{G}_{\square}}{2RT}\right), \quad (\text{I})$$

wobei \bar{G}_{\square} die zur Schaffung von einem Mol Kationen- und einem Mol Anionenleerstellen erforderliche freie Enthalpie. Für die Beweglichkeit erhält man einen analogen Ausdruck:

$$u^{+} = u_{\circ} \exp\left(-\frac{\bar{G}_w}{RT}\right), \quad (\text{II})$$

wobei \bar{G}_w die zur Schaffung eines Mols aktivierter, wanderungsfähiger Leerstellen erforderliche freie Enthalpie bedeutet. Mit Hilfe der thermodynamischen Beziehung $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v$ erhält man durch Differenzieren der beiden Gleichungen nach dem Druck p :

$$\frac{1}{n_{\text{th}}^{\circ}} \frac{\partial n_{\text{th}}^{\circ}}{\partial p} = -\frac{\bar{v}_{\square}}{2RT} \quad (\text{III})$$

$$\frac{1}{u^{+}} \frac{\partial u^{+}}{\partial p} = -\frac{\bar{v}_w}{RT}. \quad (\text{IV})$$

Das Aktivierungsvolumen \bar{v}_{\square} ist gleich der Änderung des Volumens bei der Schaffung von einem Mol Kationen- und einem Mol Anionenleerstellen, während das Aktivierungsvolumen \bar{v}_w gleich der Änderung, die auftritt, wenn ein Mol der beweglichen Ionen in den Übergangszustand gebracht wird.

Die Gleichungen gelten formal auch für FRENKEL-Fehlordnung. Die bei FRENKEL-Fehlordnung auftretenden Aktivierungsvolumina seien mit \bar{v}^* und \bar{v}_W^* bezeichnet. \bar{v}^* ist gleich der Volumenänderung bei der Schaffung von einem Mol Leerstellen und der gleichen Zahl von Zwischengitterteilchen; \bar{v}_W^* gibt die Volumenänderung an, die auftritt, wenn ein Mol der beweglichen Ionen in den Übergangszustand gebracht wird.

Bei SCHOTTKY-Fehlordnung ist \bar{v}_\square in erster Näherung gleich dem Molvolumen v_M , da zur Schaffung der Leerstellen ein Mol Kationen und ein Mol Anionen an den Kristall neu angebaut werden müssen. In zweiter Näherung kommt zu dieser Volumenänderung noch ein kleiner Betrag v_G , der durch Änderung von Gitterabstand und Gitterfrequenz in der Nachbarschaft einer erzeugten Leerstelle hervorgerufen wird. Bei FRENKEL-Fehlordnung dagegen wird eine Volumenänderung nur durch Änderung von Gitterabstand und Gitterfrequenz bewirkt.

Die Größen v_G und \bar{v}_W lassen sich aus bereits theoretisch berechneten Größen grob abschätzen. Nach MOTT und LITTLETON⁸ beträgt im NaCl -Gitter die Verschiebung x der nächsten Nachbarn einer Leerstelle aus ihren normalen Gitterplätzen nach außen: $x/a = 0,07$ (a = Gitterabstand). Für die Verschiebung der nächsten Gitterbausteine durch ein Ion, das sich im Übergangszustand befindet, ergeben die theoretischen Abschätzungen der genannten Autoren $x/a = 0,13$. Nimmt man an, daß sich diese Änderungen in der Nachbarschaft von Leerstellen und Teilchen im Übergangszustand nach außen hin als Volumenänderungen in entsprechender Größe bemerkbar machen, so erhält man folgende Werte: $v'_G/v_M \approx 0,2$, $\bar{v}'_W/v_M \approx 0,4$. Die wirkliche Volumenänderung des Kristalls kann natürlich von den so erhaltenen Werten stark abweichen, so daß man bei Benutzung der Größen stets bedenken muß, daß sie nur grobe Abschätzungen darstellen.

Nach den Ausführungen im Teil I¹ läßt sich aus der gemessenen Druckabhängigkeit der Eigenleitung und der Störleitung die Änderung der Beweglichkeit und der Leerstellenkonzentration mit dem Druck bestimmen. Die Druckkoeffizienten der Störleitung wurden beim NaCl und KCl zwar über ein Intervall von 300°C gemessen, doch die Größe $\frac{1}{u^+} \frac{\partial u^+}{\partial p}$ und ihre Temperaturabhängigkeit läßt sich nicht genau

⁸ N. F. MOTT and M. J. LITTLETON, Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 485.

bestimmen, da die Meßpunkte der Proben mit Zusätzen nicht auf der gleichen Kurve liegen. Erst wenn die vorhandene Gesetzmäßigkeit zwischen der Größe der Druckkoeffizienten und dem Gehalt an Verunreinigungen quantitativ bestimmt werden kann, wird es möglich sein, die Messungen genauer auszuwerten. Es ist daher wünschenswert, die Theorie der Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zu erweitern, so daß sie auch die Effekte höherer Ordnung wie den Einfluß der Komplexbildung und die Temperaturabhängigkeit der Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit quantitativ beschreibt.

Zur weiteren Auswertung soll vorerst mit einem konstanten, temperaturunabhängigen Druckkoeffizienten der Störleitung gerechnet werden:

$$NaCl \quad \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial p} = -1,2 \cdot 10^{-4} \text{ Atm}^{-1}$$

$$KCl \quad \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial p} = -1,3 \cdot 10^{-4} \text{ Atm}^{-1}.$$

Die Werte wurden der Abb. 12, Teil I¹, und der Abb. 4 in dieser Arbeit entnommen. Die Druckkoeffizienten der Proben mit großen Zusätzen bei tiefen Temperaturen wurden nicht berücksichtigt, da bei ihnen die Assoziation von Fehlstellen wahrscheinlich nicht vernachlässigt werden kann. Für die Änderung der Beweglichkeit der Leerstellen unter Druck erhält man folglich:

$$NaCl \quad \frac{1}{u^+} \frac{\partial u^+}{\partial p} = -1,2 \cdot 10^{-4} \text{ Atm}^{-1}$$

$$KCl \quad \frac{1}{u^+} \frac{\partial u^+}{\partial p} = -1,3 \cdot 10^{-4} \text{ Atm}^{-1}.$$

Nimmt man an, daß die gemessene Druckabhängigkeit der *KJ*-Probe mit einem Zusatz von 1 Mol-% *BaJ₂* (Abb. 8, Probe G) nur durch die Änderung der Beweglichkeit hervorgerufen wird, so erhält man für

$$KJ \quad \frac{1}{u^+} \frac{\partial u^+}{\partial p} = -2,4 \cdot 10^{-4} \text{ Atm}^{-1}.$$

Aus der Abb. 11, Teil I, und den Abb. 3 und 7 dieser Arbeit erhält man für die Druckabhängigkeit der Eigenleitung:

$$NaCl \quad \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial p} = -3,9 \cdot 10^{-4} \text{ Atm}^{-1} (700^\circ \text{C})$$

$$KCl \quad \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial p} = -5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Atm}^{-1} (700^\circ \text{C})$$

$$KJ\text{-Einkristalle} \quad \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial p} = -5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Atm}^{-1} (600^\circ \text{C})$$

$$KJ\text{-Preßkörper} \quad \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial p} = -4,9 \cdot 10^{-4} \text{ Atm}^{-1} (600^\circ \text{C}).$$

Aus den aufgeführten Druckkoeffizienten der Eigenleitung und der Störleitung erhält man für die Druckabhängigkeit der Zahl der thermischen Leerstellen:

$$NaCl \quad \frac{1}{n_{ih}^{\circ}} \frac{\partial n_{ih}^{\circ}}{\partial p} = -2,7 \cdot 10^{-4} \text{ Atm}^{-1} (700^{\circ} \text{C})$$

$$KCl \quad \frac{1}{n_{ih}^{\circ}} \frac{\partial n_{ih}^{\circ}}{\partial p} = -4,2 \cdot 10^{-4} \text{ Atm}^{-1} (700^{\circ} \text{C}).$$

Da beim *KJ* der für die Änderung der Beweglichkeit angegebene Wert sehr unsicher ist und sich außerdem die Druckkoeffizienten der Preßkörper und Einkristalle voneinander unterscheiden, kann für die Änderung der Zahl der Leerstellen kein genauer und zuverlässiger Wert angegeben werden:

$$KJ \quad \frac{1}{n_{ih}^{\circ}} \frac{\partial n_{ih}^{\circ}}{\partial p} \approx -2,8 \cdot 10^{-4} \text{ Atm}^{-1} (600^{\circ} \text{C}).$$

Auf eine weitere Auswertung der Messungen an *KJ*-Proben sei daher verzichtet.

Aus den für *NaCl* und *KCl* gefundenen Werten der Druckabhängigkeit der Beweglichkeit und der Zahl der Leerstellen lassen sich mit Hilfe der Gl. (III) und (IV) die Aktivierungsvolumina berechnen und mit den theoretisch abschätzbaren Werten vergleichen. In der ersten und sechsten Spalte der Tabelle sind die aus den Meßergebnissen berechneten Aktivierungsvolumen eingetragen. Die Molvolumina für 700°C sind in der zweiten Spalte angegeben. In der dritten und siebenten Spalte sind die nach MOTT und LITTLETON⁸ abgeschätzten Volumenänderungen eingetragen.

Tabelle
Angaben in cm^3/Mol

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
	\bar{v}_{\square}	v_M	v'_G	$v_M + v'_G$	$v_G = \bar{v}_{\square} - v_M$	\bar{v}_W	\bar{v}'_W
<i>NaCl</i>	43	31	6	37	12	9,5	12
<i>KCl</i>	67	42,5	8,5	51	24,5	10	17

Die ermittelten Größen lassen sich nach den Ausführungen von S. 263 miteinander vergleichen. Es sollte gelten:

1. $\bar{v}_{\square} \sim v_M$
2. $\bar{v}_{\square} \approx v_M + v'_G$
3. $\bar{v}_W \approx \bar{v}'_W$.

Durch Vergleich der ersten und zweiten Spalte der Tabelle sieht man, daß die 1. Aussage hinreichend genau erfüllt ist. Durch Vergleich der Werte der ersten und vierten Spalte läßt sich die 2., durch Vergleich der sechsten und siebenten Spalte die 3. Annahme nachprüfen. Man findet zwar keine gute Übereinstimmung der Werte, wenn man aber bedenkt, mit wie groben Annahmen die abgeschätzten Größen belastet sind, so ist das Ergebnis doch befriedigend. Weitere Vergleiche lassen sich zwischen den Aktivierungsvolumina bei SCHOTTKY-Fehlordnung und denen bei FRENKEL-Fehlordnung ziehen. Wie bereits diskutiert, sollte gelten:

$$4. \quad \bar{v}_{\square} > \bar{v}^*$$

$$5. \quad v_G \approx \bar{v}^*$$

$$6. \quad \bar{v}_W \approx \bar{v}_W^*.$$

Da die innerhalb eines Fehlordnungstyps bei den einzelnen Salzen auftretenden Unterschiede vernachlässigt werden müssen, ist natürlich nur eine ungefähre Übereinstimmung zu erwarten. Für $AgBr$, bei dem bei tiefen Temperaturen FRENKEL-Fehlordnung vorliegt, fand KURNICK⁹ folgende Aktivierungsvolumen:

$$\bar{v}^* = 16 \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\bar{v}_W^* = 7,4 \text{ cm}^3/\text{Mol (für Leerstellenwanderung)}.$$

Die 4. Beziehung, die besagt, daß bei SCHOTTKY-Fehlordnung eine größere Druckabhängigkeit der Fehlstellenkonzentration als bei FRENKEL-Fehlordnung zu erwarten ist, ist sehr gut erfüllt (Vergleich mit der ersten Spalte). Ebenso stimmen die in der fünften Spalte der Tabelle angegebenen, aus den Messungen ermittelten Größen v_G innerhalb der zu erwartenden Genauigkeit mit dem Wert \bar{v}^* überein. Die gleiche Übereinstimmung findet man auch zwischen \bar{v}_W^* und den aus den Messungen ermittelten Werten \bar{v}_W in der sechsten Spalte.

Herrn Prof. W. JOST danke ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.

Die Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

⁹ S. KURNICK, J. chem. Physics 20 (1952) 218.

Zur Thermodynamik der Dolomitbildung

IV. Bestimmung von ΔF_1° bei Anwesenheit zusätzlicher Bodenkörper

Von

FRANZ HALLA

Laboratorium der S.E.R.A.I., 1091 Chaussée d'Alsemberg, Brüssel

(Eingegangen am 10. März 1960)

Die seinerzeit (I) mitgeteilte Bestimmung der freien Enthalpie der Dolomitbildung (aus CaCO_3 und MgCO_3) aus den Löslichkeitswerten in den beiden Tripelpunkten ist, in etwas modifizierter Form, auch dann möglich, wenn außer Dolomit und Calcit bzw. Dolomit und Magnesit auch noch ein weiterer Bodenkörper vorliegt, so daß man es nunmehr mit Quadrupelpunkten statt mit Tripelpunkten zu tun hat.

Die Gültigkeit der für diesen Fall abgeleiteten Beziehung wird an Literaturdaten, mit Gips als zusätzlichem Bodenkörper, aufgezeigt.

Es wird ferner darauf hingewiesen, daß unter gewöhnlichen Bedingungen bei Veränderung des CO_2 -Partialdrucks in der Lösung ein Übergang von kongruenter Löslichkeit zu inkongruenter nicht stattfinden kann.

Die Berechnung von ΔF_1° kann als Kriterium dienen, ob in einem gegebenen System Gleichgewicht erreicht ist oder nicht. Ein solches nicht-erreichtes Gleichgewicht scheint bei den Lösungen der genannten Erdalkalicarbonate mit Luft als Gasphase vorzuliegen.

Die Verwendung von reinem (hydrothermal hergestellten) Magnesit bei den in Rede stehenden Lösungsgleichgewichten wird eine Modifikation der bisher verwendeten Löslichkeitsdaten mit sich bringen. Diesbezügliche Versuche sind im Gange.

Die im Teil I dieser Reihe* beschriebene Methode zur Bestimmung der freien Enthalpie bei der Bildung einer kondensierten Additionsverbindung aus den Komponenten durch Ermittlung der Löslichkeiten in den Tripelpunkten ist einer Erweiterung fähig in dem Sinne, daß dem System ein weiterer Bodenkörper zugesetzt werden kann, der die

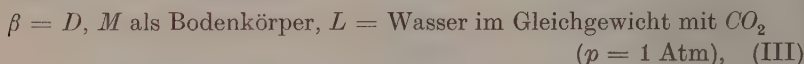
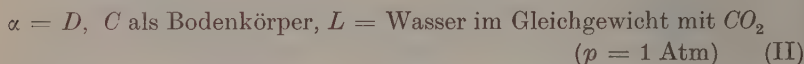
* I, II, III = F. HALLA, Z. physik. Chem. Neue Folge 17 (1958) 368; 21 (1959) 349; 22 (1959) 133.

Löslichkeit der drei andern Stoffe modifiziert, ohne jedoch die Auswertung in einer der Gl. (2) in I., S. 370 analogen Weise zu unterbinden.

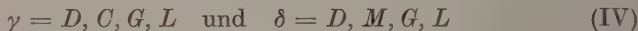
Im konkreten Falle heißt dies: ΔF_1° der Reaktion



kann beispielsweise anstatt aus den Löslichkeitsdaten in den beiden Tripelpunkten



nach einem Zusatz von Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ („G“) als Bodenkörper in beiden Systemen, aus den Löslichkeiten in den beiden Quadrupelpunkten



ermittelt werden.

Die Berechtigung hierzu ergibt sich aus einer Erweiterung des Gleichungssystems (I) bis (VI) in I., S. 370.

Für den Punkt γ gilt außer Gl. (I) und (II) auch noch



für den Punkt δ außer (III) und (IV)



wo b die Aktivität (SO_4^{2-}) bedeutet.

Summation der Reaktionsgleichungen bzw. der Ausdrücke für die freien Enthalpien (I) + (II) + (III) + (IV) + (V) + (VI) führt zu

$$D = M + C; \quad \Delta F^\circ = \frac{1}{2} RT \left[\ln \frac{m_\delta}{m_\gamma} \ln \frac{b_\delta}{b_\gamma} \right]. \quad (39)$$

Diese Beziehung kann an den Daten von YANATJEWA³⁶ geprüft werden, welche Autorin die Löslichkeiten ohne Gips (in den Tripelpunkten α und β) und mit Gipszusatz (Quadrupelpunkte γ und δ) gemessen hat, und zwar sowohl für $p_{CO_2} = 1 \text{ Atm}$, als auch für den mit $p_{CO_2} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ angenommenen Partialdruck der atmosphärischen Luft. Die Auswertung der Daten für die Tripelpunkte erfolgt nach Gl. (2) in I, für die Quadrupelpunkte nach (39).

³⁶ O. K. YANATJEWA, Dokl. Akad. Nauk USSR **112** (1957) No. 6, 1056.

Tabelle 1. ΔF_1° für den Zerfall des Dolomits in C und M bei 25°C , aus den Werten von YANATJEWA³⁶ berechnet nach (2) bzw. (39).Konzentrationen $c = [\text{Ca}]$, $m = [\text{Mg}]$, $b = [\text{SO}_4^{2-}]$ in Millimolen

p_{CO_2} in Atm	Bodenkörper	c	m	b	ΔF_1 in cal
1	$\alpha = D, C$	8,10	1,18	—	1017
	$\beta = D, M$	2,50	11,26	—	
	$\gamma = D, C, G$	21,10	1,07	13,14	984
	$\delta = D, M, G$	21,08	17,31	22,44	
$1,2 \cdot 10^{-3}$	α	0,39	0,94	—	131
	β	0,32	1,20	—	
	γ	15,33	2,58	17,52	110
	δ	15,47	3,53	18,53	

Die Ausgangswerte und die so berechneten Werte von ΔF_1 sind in vorstehender Tab. 1 zusammengestellt.

Für beiderlei p_{CO_2} stimmen die Werte von ΔF_1° , die nach (2) und nach (39) erhalten wurden, besser überein, als man erwarten würde. Aber zwischen den beiden Gruppen besteht ein großer Unterschied. Außerdem besteht die in II., S. 250, anlässlich der Besprechung der dort befindlichen Tab. 1 erwähnte Diskrepanz zwischen den von uns akzeptierten Werten und den aus den Daten von YANATJEWA berechneten.

Bevor wir jedoch auf diese Unterschiede eingehen, muß nochmals betont werden, daß sich ΔF_1° unabhängig vom Lösungsmittel ergeben muß, da dieses in die Reaktion (1), eine Reaktion im kondensierten System, nicht eingeht. Zuzufolge Gl. (2') in II., S. 349, gilt dies auch für das Doppelverhältnis $q_\alpha : q_\beta$. Nun sind diese beiden letzteren Größen nach Gl. (15) und (16) in I., S. 374, durch die Löslichkeitsprodukte L_C , L_M und L_D ausdrückbar, und dies sind für ein gegebenes Lösungsmittel thermodynamische Konstanten, d. h. von der Aktivität der gelösten Partikeln (Ionen, Moleküle, p_{CO_2}) unabhängig, es sei denn, wir hätten es mit solchen abnorm hohen Drucken zu tun, daß die Natur des Lösungsmittels dadurch geändert wird und die Bezugzustände für die in das Löslichkeitsprodukt eingehenden Ionengattungen nicht mehr als identisch betrachtet werden dürfen.

Das ist aber bei den hier zunächst in Betracht kommenden CO_2 -Drucken offenbar nicht der Fall. Dann müssen aber auch die beiden Größen q_α und q_β , jede für sich, konstant sein. Nach unseren seinerzeitigen Ausführungen^{2,3} und den dort wiedergegebenen Abbildungen ist damit auch festgelegt, daß unter nichtextremen Bedingungen durch

Veränderung von p_{CO_2} ein Übergang von kongruenter Löslichkeit zu inkongruenter — und umgekehrt — für den Dolomit ausgeschlossen ist. Die schematische Darstellung eines solchen Überganges bei BÄR¹⁸ kann demnach — wenn überhaupt — nur für extreme Fälle Bedeutung haben. Veränderung der Temperatur kann natürlich zu diesem Effekt führen.

Von YANATJEWA¹⁷ (vgl. I., Abb. 1, S. 370) wurde auf Grund ihrer Löslichkeitsbestimmungen bei atmosphärischem CO_2 -Druck das Auftreten unkongruenter Löslichkeit angenommen. Da dies nicht zutreffen kann, ist die Situierung des Knickpunktes in genannter Abbildung auf eine Versuchsunsicherheit zurückzuführen.

Über die Ursache, warum sich für die beiden CO_2 -Partialdrucke so stark verschiedene Werte von ΔF_1° ergeben, läßt sich zur Zeit nichts bestimmtes aussagen. Es ist möglich, daß bei Ausschluß von CO_2 ein bei unseren Betrachtungen nicht berücksichtigtes Teilgleichgewicht wirksam wird, das für die Beseitigung des überzähligen Freiheitsgrades sorgt.

Zu erörtern ist noch die bereits in II., S. 351 erwähnte Tatsache, daß die nach den Daten der genannten Autorin berechneten Werte von ΔF_1° aus der Reihe fallen. Dies dürfte sich vielleicht durch eine von uns erst in letzter Zeit gemachte Beobachtung erklären, daß nämlich die Löslichkeit des reinen, durch hydrothermale Synthese gewonnenen Magnesits viel geringer ist, als die des seinerzeit von uns verwendeten „Gelmagnesits“. Es liegt die Vermutung nahe, daß der letztere geringe Mengen leichter löslicher Mg -Verbindungen, etwa Brucit, $Mg(OH)_2$, oder anderer basischer Verbindungen enthielt, die sich der Analyse entzogen, sich in erster Linie lösten und eine höhere Löslichkeit vortäuschten, als dem restlichen Bodenkörper wirklich zukommt. Ähnliches dürfte für die von YANATJEWA (l. c.) verwendeten Magnesite zutreffen.

Vom thermodynamischen Standpunkt aus wäre gegen die in II., S. 351, Tab. 1* angeführten Daten nichts einzuwenden. Nur beziehen sich die dort angegebenen Werte für ΔF_1° nicht auf die Reaktion $C + M = D$, sondern auf eine Reaktion $C + M' = D$, wo M' den eben gekennzeichneten unreinen Magnesit bedeutet.

Über diese Fragen soll nach Abschluß der in Gang befindlichen Versuche gemeinsam mit Herrn VAN TASSEL berichtet werden.

* Im Kopf dieser Tabelle soll es heißen „ ΔF_1° für den Zerfall des Dolomits...“ statt „für die Bildung...“.

Die Schwingungsspektren einiger Silico-neopentyl-derivate

Von

J. GOUBEAU und E. HEUBACH¹

Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Stuttgart

(Eingegangen am 26. Februar 1960)

Zusammenfassung

Es werden die Schwingungsspektren (RAMAN und IR) von Silico-neopentylchlorid und -rhodanid mitgeteilt und die Zuordnung zu den Schwingungen vorgenommen. Trotz der Erniedrigung der Gesamtsymmetrie durch die gewinkelten Gruppen $-CH_2X$ tritt die zu erwartende Aufspaltung der asymmetrischen Schwingungen der Trimethylsilylgruppe mit der Symmetrie C_{3v} nicht ein.

Wie sich aus den Untersuchungen der Schwingungsspektren zahlreicher Trimethylsilylderivate ergeben hatte, beeinflussen gewinkelte vierte Substituenten am Si-Atom nur selten die Gerüstschwingungen und inneren Schwingungen der $(CH_3)_3Si$ -Gruppe so stark, daß die durch Symmetrie-Erniedrigung von C_{3v} auf C_s zu erwartenden Aufspaltungen auftreten. In einigen Fällen, wie beim Trimethylsiliciumisocyanat² bzw. -isothiocyanat³ wurde aus der fehlenden Aufspaltung auf eine Streckung des Winkels $Si-N=C$ geschlossen. Um diese Verhältnisse genauer zu prüfen, untersuchten wir zwei Monosubstitutionsprodukte des Tetramethylsilans, das Silico-neopentylchlorid und -rhodanid. In beiden Fällen ist am C-Atom der Gruppierung $\text{>Si-CH}_2\text{-Cl}$ bzw. $\text{>Si-CH}_2\text{-SCN}$ ein Tetraederwinkel anzunehmen, so daß die Gesamtsymmetrie der beiden Molekel von C_{3v} auf C_s erniedrigt wird. Dies bedingt eine Aufspaltung der drei Gerüstschwingungen der Gruppe E (ω_4 , ω_5 und ω_6) der Symmetrie C_{3v} .

¹ E. HEUBACH, Dissertation Technische Hochschule Stuttgart 1958.

² J. GOUBAEU, E. HEUBACH, D. PAULIN und J. WIDMAIER, Z. anorg. allg. Chem. **300** (1959) 194.

³ J. GOUBEAU und J. REYHING, Z. anorg. allg. Chem. **294** (1958) 96.

Ergebnisse

In Tab. 1 sind die Spektren der beiden Substanzen wiedergegeben. Zur Erleichterung der Zuordnung und Ausdeutung wurden auch die Spektren von $(CH_3)_3Si-Cl$ als Beispiel einer Trimethylsilylverbindung der Symmetrie C_{3v} und von $CH_3-S-C\equiv N$ als Beispiel eines Rhodanids mit in die Tabelle aufgenommen. Der Vergleich der Spektren der beiden Siliconeopentylderivate untereinander ergibt weitgehende Übereinstimmung. Bei den im Rhodanid zusätzlich auftretenden Linien 149, 428, 600 und 2150 cm^{-1} handelt es sich um innere Schwingungen dieser Gruppe. Ihre Frequenzlage, vor allem das Fehlen einer starken RAMAN-Linie zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} , ist ein Beweis für die Rhodanid-Struktur.

Die Gegenüberstellung der Schwingungen der Trimethylsilylgruppe ergibt die nahezu völlige Übereinstimmung der Spektren von $(CH_3)_3Si-Cl$ und $(CH_3)_3Si-CH_2Cl$, wenn wir von der durch den Massenunterschied für $X = Cl$ bzw. $X = CH_2Cl$ bedingten Frequenzänderungen bei ω_2 und ω_5 absehen. Eine Aufspaltung von ω_5 , ω_5 und ω_6 ist nicht zu beobachten. Selbst im Gebiet der ρCH_3 , die sich sonst gegenüber Symmetrieänderungen als sehr empfindlich erweisen, ist bei Siliconeopentylchlorid keine Aufspaltung zu erkennen. Es sei denn, man würde die sehr schwache und nur im IR beobachtete Linie 790 cm^{-1} als solche betrachten. Diese Linie ist jedoch eher als Kombinationston $\omega_2 + \omega_3$ anzusehen. Außerdem muß noch darauf hingewiesen werden, daß in diesem Gebiet auch die $C-Cl$ -Schwingung zu erwarten ist. Beim CH_2Cl_2 , das zum Vergleich mit der Gruppierung $Si-CH_2-Cl$ herangezogen werden kann, liegen die beiden CCl_2 -Schwingungen bei 700 und 736 cm^{-1} . Wie die vergleichende Betrachtung mit Trimethylchlorsilanen zeigt, lassen sich die in diesem Bereich liegenden Frequenzen 636 , 695 , 745 cm^{-1} der Trimethylsilylgruppe zuordnen. Es muß deshalb eine zufällige Entartung der $C-Cl$ -Schwingung mit einer dieser drei Linien vorliegen. Aus Intensitätsgründen dürfte dies wohl bei 745 der Fall sein. Beim Rhodanid tritt eine Aufspaltung in die Linien 737 und 763 cm^{-1} ein, von denen wohl eine die entsprechende $C-S$ -Schwingung darstellt. Wie schon der Vergleich mit CH_2Cl_2 zeigte, handelt es sich nicht um eine charakteristische Schwingung. 737 cm^{-1} als eine Aufspaltung von ω_4 zu betrachten, ist nicht gerechtfertigt, weil dieser Effekt schon beim Chlorid eintreten müßte.

Eine genaue Zuordnung der Frequenzen beim Rhodanid ist besonders erschwert, da fünf Valenzschwingungen des Gerüsts

Tabelle 1. Schwingungsspektren von Trimethylchlorsilan, Siliconeopentylchlorid, -rhodanid und Methylrhodanid

C_{3v}	$(CH_3)_3SiCl$ RE	$(CH_3)_3SiCH_2Cl$ RE IR	$(CH_3)_3SiCH_2-S-CN$ RE IR	$CH_3-S-C=N$ RE	
$\omega_6 \delta_{as} SiC_3$	180(61)	193(70)	149(31) 203(35)	189 (10b)	δ_{O-S-O}
$\omega_3 \delta_s SiC_3$	233(61)	226(30)	236(26)		
$\omega_5 \delta C SiX$	345(2)	278(13)	285(12) 428(17)	455(1)	δ_{SCN}
$\omega_2 \nu SiCl$	462(74)	575(100)	570(60) 600(75) 625(4)	675(7)	$\nu_s SC_2$ $\omega_6 + \delta_{SCN}$
$\omega_1 \nu_s SiC_3$	633(100)	636(12)	649(7)		
$\omega_4 \nu_{as} SiC_3$	692(15)	695(21) st	701(31) m 737(28) ss	697(5)	$\nu_{as} SC_2$
ϱCH_3	$\left\{ \begin{array}{l} 754(18) \\ 846(13) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 745(36) \text{ s} \\ 790 \text{ ss} \\ 849(8) \text{ st} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 763(15) \text{ s} \\ 785 \text{ ss} \\ 845(12) \text{ sst} \\ 1015 \text{ ss} \end{array} \right.$		$\omega_2 + \omega_3 (\omega_6)$ $\nu_{as} SC_2 + \omega_5$ $\omega_6 + \varrho CH_3$ $\omega_3 + \varrho CH_3$ $\omega_4 + 2\omega_6$ $\omega_3 + \omega_4 + \omega_6$
	1099(3)	1102(6) s	1075(3) ss 1100(3) ss 1140(4) s		
$\delta_s CH_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 1256(9) \\ 1321(3) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1175(5) \text{ m} \\ 1255(8) \text{ sst} \\ 1325 \text{ ss} \\ 1340 \text{ ss} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1190(3) \\ 1250(10) \text{ sst} \\ 1325(3) \end{array} \right.$		$\omega_1 + \omega_4$
			1389(18) m		
$\delta_{as} CH_3$	1410(23)	1405(17) st 1455 s	1412(21) s		
			2100(4) 2150(100) st	2153(10)	(^{13}C) ν_{ON}
$\nu_s CH_3$	2903(200)	2900(90) ss sch	2900(100) s sch		
$\nu_{as} CH_3$	2970(140)	2962(70) st	2969(100) m		

$C_3-Si-C-S-CN$ in dem engen Frequenzbereich zwischen 570 und 737 cm^{-1} zusammengepreßt sind. Dies bedingt eine starke Kopplung wohl aller Schwingungen, so daß die einzelnen Schwingungen als wenig charakteristisch anzusehen sind. Beim Rhodanid muß allerdings noch die Möglichkeit der Rotationsisomerie in die Betrachtungen mit einbezogen werden. So könnte das Auftreten der fraglichen RAMAN-Linie bei 625 und eventuell die Verdopplung 737 bis 763 cm^{-1} gedeutet werden. Da man aber 737 cm^{-1} als Gerüstschwingung ansprechen kann, die sehr schwache Linie 625 cm^{-1} eventuell als Oberton ($\omega_6 + \delta_{SCN}$), so sind wir der Auffassung, daß das beobachtete Spektrum keinen sicheren Hinweis für das Vorliegen von Rotationsisomeren gibt. Kalottenmodelle sprechen mehr zugunsten der trans-Konfiguration. Das Auftreten von Kombinationslinien auch im RAMAN-Effekt bei Halogenverbindungen ist nicht unwahrscheinlich. Auch die schwachen Linien zwischen 1000 und 1140 cm^{-1} müssen als Kombinationstöne betrachtet werden.

Aus den vorliegenden Spektren des Reaktionsproduktes von Siliconeopentyl-Chlorid mit Kaliumrhodanid kann gefolgert werden, daß die Verbindung eine Thiocyanat-Struktur besitzt. Für die gleichzeitige Anwesenheit von Isothiocyanat ergibt sich kein Hinweis. Die für den Übergang von der Symmetrie C_{3v} in C_S geforderte Aufspaltung der Schwingungen der E-Klasse ($\omega_4, \omega_5, \omega_6$) tritt auch hier nicht ein. Das Fehlen derartiger, aus Symmetriegründen zu erwartenden Aufspaltungen kann demnach nicht als Beweis für höhere Symmetrie angesehen werden. Ähnliche Beispiele bei anderen Verbindungen, etwa CH_3-NO_2 , sind bekannt. Auch hier treten die durch die gleiche Symmetrierniedrigung zu erwartenden Aufspaltungen der CH_3 -Gruppe nicht auf.

Experimentelles

Silico-neopentyl-chlorid ($(CH_3)_3Si-CH_2Cl$) (Chlormethyltrimethylsilan, wurde nach WHITMORE und SOMMER⁴ durch Chlorierung von Tetramethylsilan in Tetrachlorkohlenstoff unter Bestrahlung mit UV-Licht in Gegenwart von Phosphorpentachlorid dargestellt. Bei einem Gesamtansatz von 500 ml $Si(CH_3)_4$, 450 ml CCl_4 und 7 g PCl_5 erhielten wir durch fraktionierte Destillation 132 g Silico-neopentyl-chlorid vom Kp. 96,6 bis $97,4^\circ C$, das sind 46,7% des umgesetzten Tetramethylsilans.

$(CH_3)_3Si-CH_2-Cl$: $^0/_{10}-Cl$ gef. 29,25; 29,42; ber. 28,95.

⁴ F. C. WHITMORE and L. H. SOMMER, J. Amer. chem. Soc. 68 (1946) 481.

Silico-neopentyl-rhodanid $(CH_3)_3Si-CH_2-SCN$ wurde nach J. E. NOLL⁵ durch Eintropfen von Siliconeopentyl-chlorid in eine siedende acetonische Lösung von $KSCN$ und längeres Erhitzen unter Rühren dargestellt. Es resultierten bei einem Kp. von $51^\circ C$ bei ~ 2 mm 63 g = 87%.

$(CH_3)_3Si-CH_2-SCN$: Ber. C 41,30	H 7,62	S 22,02
Gef. C 41,04; 41,23	H 7,47; 7,56	S 21,90.

Beim Versuch, diese Verbindung mit HgO im Einschlußrohr bei Temperaturen bis zu $220^\circ C$ in die analoge Sauerstoffverbindung, Siliconeopentylcyanat oder -isocyanat, überzuführen, trat keine Reaktion ein. Die eingesetzte Schwefelverbindung konnte wieder zurückgewonnen werden. Dies ist ein weiterer Beweis für die Rhodanidstruktur.

Silico-neopentyl-jodid $(CH_3)_3Si-CH_2-J$ erhielten wir nach WHITMORE und SOMMER⁴, durch Umsetzung von Silico-neopentylchlorid mit NaJ in acetonischer Lösung. Aus 39 g $(CH_3)_3Si-CH_2Cl$ und 95 g NaJ in 500 ml Aceton ergab sich eine Ausbeute von 56 g der Verbindung = 82%.

$(CH_3)_3Si-CH_2J$: Ber. C 22,42	H 5,14
Gef. C 23,24	H 5,29.

Ausgehend vom Silico-neopentylchlorid und -jodid versuchten wir, das bisher noch nicht bekannte Silico-neopentyl-isocyanat darzustellen. Sowohl Kaliumcyanat als auch Silbercyanat reagierten weder in ätherischer oder acetonischer Lösung beim Erhitzen unter Rückfluß bis zu 24 Stunden, noch im Bombenrohr ohne Lösungsmittel bei Temperaturen bis $225^\circ C$ und Versuchszeiten bis 18 Stunden mit diesen Halogenverbindungen. Bei der Umsetzung von $(CH_3)_3Si-CH_2Cl$ mit $NaJ + KOCN$ in Aceton bildete sich lediglich das $(CH_3)_3Si-CH_2J$, nicht aber die gewünschte Cyanat-Verbindung. Diese Ergebnisse decken sich mit ähnlichen Versuchen von WHITMORE und SOMMER⁴, sowie M. PROBER⁶ zur Umsetzung dieser Halogenverbindungen mit anderen Silbersalzen, die ebenfalls erfolglos verliefen. Dies wird auf den α -Silicium-Effekt zurückgeführt, welcher auf der elektronenanziehenden Wirkung der relativ stark elektronegativen $(CH_3)_3Si-CH_2$ -Gruppe beruht und eine Verkürzung des $Si-C$ und $C-Cl$ -Abstandes zur Folge hat, so daß keine S_E -Reaktion eintreten kann.

Für die apparative Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, ebenso den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die kostenlose Überlassung von Ausgangsmaterialien.

⁵ J. E. NOLL, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 3149.

⁶ M. PROBER, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 3224.

Die Schwingungsspektren einiger Derivate der Dimethylborsäure

Von

J. GOUBEAU und J. W. EWERS¹

Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Stuttgart

(Eingegangen am 26. Februar 1960)

Zusammenfassung

Von der Dimethylborsäure wird das IR-Spektrum in allen Aggregatzuständen und das RAMAN-Spektrum des flüssigen Zustandes mitgeteilt. Weiterhin wurden die IR-Spektren von $\text{Na}[\text{CH}_3\text{B}(\text{OH})_3]$, $\text{Na}[(\text{CH}_3)_2\text{B}(\text{OH})_2]$, $\text{Na}[(\text{CH}_3)_3\text{BOH}]$ und von $(\text{CH}_3)_2\text{BOH} \cdot \text{NH}_3$ aufgenommen. Durch Vergleich der Spektren untereinander und mit den Spektren einiger ähnlicher Verbindungen wird die Zuordnung zu den Molekülschwingungen vorgenommen.

In einer früheren Arbeit² wurde über das IR-Spektrum der gasförmigen Dimethylborsäure und dessen Ausdeutung berichtet. Im Zusammenhang mit Versuchen zur Darstellung von Salzen dieser Säure³ resultierten verschiedene Derivate, darunter Anlagerungsprodukte von Ammoniak und Alkalihydroxyd, deren Spektren zur Charakterisierung aufgenommen wurden. Zur Ergänzung der früheren Versuche wurden auch die Spektren der flüssigen und festen Dimethylborsäure aufgenommen. Diese sollen zunächst behandelt werden.

In Tab.1 sind dem bekannten IR-Spektrum der gasförmigen Dimethylborsäure das IR- und RAMAN-Spektrum der flüssigen und das IR-Spektrum der festen Dimethylborsäure bei $\sim -100^\circ\text{C}$ gegenübergestellt. Es ergeben sich sehr deutliche Unterschiede. Diese betreffen erwartungsgemäß die *OH*-Schwingungen. Während sich im

¹ J. W. EWERS, Dissertation Technische Hochschule Stuttgart 1959.

² D. ULMSCHNEIDER und J. GOUBEAU, Z. physik. Chem. Neue Folge 14 (1958) 56.

³ Vgl. J. GOUBEAU und J. W. EWERS, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Tabelle 1. Die Schwingungsspektren der Dimethylborsäure in verschiedenen Aggregatzuständen

	gasförmig IR	IR	flüssig RAMAN	fest ($\sim -100^\circ$) IR
		275 st		
		293 s		
ν_3	353 s	319 st	310 (2)	
		333 m		
ν_5	392/410 ms	408/424 st	435 (2)	
ν_{BOH}, ω_3	586 st	587 s		
ν_2	718/738 ms	674/700 s-m	711 (70)	687/705 s
		800 s		
γ_{BOH}		855 m	898 (3)	879 m
$\nu_{CH_3} + \nu_{BOH}$	955/969 sst	938/950 st	945 (2)	932/950 st
		1050 st	1046 (2)	1025 ss
				1065 }st
				1080 }st
δ_{BOH}		1117 s	1105 (11)	1095 }
	1164 s			
ν_4	1204/12/21 sst			
		1240 s sch		1250 sch
ν_1	1276 s	1268 m	1270 (6)	1265 st
$\delta_s CH_3$	1336 sst	1320 sst	1331 (10)	1310 st
$\delta_{as} CH_3$	1444 mst	1415/1460 m	1438 (9)	1430 m
$\nu_s CH_3$			2829 (10)	
$\nu_{as} CH_3$	2960 st	2960 m	2949 (10)	2940/55 st
ν_{OH}	3675 st	3390 sst b	3458 (3)	3200 sst

Gaszustand für ν_{OH} eine scharfe Bande bei 3675 cm^{-1} ergibt, ist diese Bande im flüssigen und festen Zustand verhältnismäßig breit und um rund 300 bzw. 500 cm^{-1} erniedrigt. Beide Befunde beweisen das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen, ähnlich wie bei der Borsäure⁴. Parallel mit der Frequenzerniedrigung von ν_{OH} sind Erhöhungen von der γ_{OH} und δ_{OH} zu erwarten. Diese ordnen wir in der flüssigen bzw. festen Dimethylborsäure den neuauftretenden Linien im Gebiet 800 bis 900 bzw. 1000 bis 1100 cm^{-1} zu. Nur sehr geringe Frequenzerniedrigungen von 10 bis 25 cm^{-1} weisen die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppe auf, ein Zeichen, daß sich ihr Bindungszustand nur wenig geändert hat. Dasselbe gilt für die symmetrischen Gerüstschwingungen C_2BO (ν_1, ν_2). Dagegen verschwindet die

⁴ J. GOUBEAU und D. HUMMEL, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 15.

sehr starke, asymmetrische Schwingung ν_4 bei 1212 cm^{-1} vollständig. Sie muß wohl einer der Banden im Bereich von 1000 bis 1100 cm^{-1} zugeordnet werden. Aus Intensitätsgründen wird man 1050 cm^{-1} in der flüssigen Phase gegenüber 1117 cm^{-1} den Vorzug geben und die letztere deshalb der δ_{OH} zuschreiben. Auch die Deformationsschwingungen zeigen deutliche Frequenzverschiebungen nach verschiedenen Richtungen. Alle diese Änderungen sprechen mehr für Wasserstoffbrücken und weniger für Einlagerung des Sauerstoffs in die Elektronenlücke des Bors. Demnach hat das Proton der OH -Gruppe gegenüber dem Bor die stärkere Acceptorwirkung. Auch die Höhe der CH -Valenzfrequenzen spricht gegen die Koordinationszahl 4 am Bor.

Zur Ausdeutung des Spektrums der Anlagerungsverbindung von Kaliumhydroxyd an Dimethylborsäure $K[(CH_3)_2B(OH)_2]$ wurden noch die Spektren von $Na[CH_3B(OH)_3]$ und $K[(CH_3)_3BOH]$ aufgenommen. In Tab. 2 sind sie mit dem bekannten Spektrum von $K[B(OH)_4]$ ⁵ zusammengestellt. Dieses darf in erster Näherung als tetraedersymmetrisch (T_a) mit vier Gerüstschwingungen betrachtet werden. Beim Übergang zur $[CH_3B(OH)_3]^-$ spalten ω_3 und ω_4 infolge Übergang zur Symmetrie C_{3v} mit sechs Gerüstschwingungen auf. Im $[(CH_3)_2B(OH)_2]^-$ erniedrigt sich die Symmetrie auf C_{2v} , d. h. weitere drei Linien spalten auf und es sind neun Gerüstschwingungen möglich. Der Übergang zu $[(CH_3)_3BOH]^-$ mit der Symmetrie C_{3v} bedeutet den entsprechenden rückläufigen Vorgang und führt wiederum zu sechs Gerüstschwingungen. Außer diesen Gerüstschwingungen liegen noch die inneren Schwingungen der OH -Gruppen vor, deren Zahl und Intensität im Laufe des Überganges abnimmt und durch die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppen, deren Lage aus zahlreichen anderen Verbindungen bekannt ist, ersetzt werden. Die getroffene Zuordnung ist aus Tab. 2 ersichtlich. Während die Übergänge bei den Deformationsschwingungen (ω_2, ω_4 , in T_a) ziemlich genau den Erwartungen entsprechen — es fehlt lediglich die Aufspaltung von ω_2 im $[(CH_3)_2B(OH)_2]^-$ —, ist die Aufspaltung von ω_3 unsicher, da sie bei $[CH_3B(OH)_3]^-$ in das Gebiet der δ_{OH} -Schwingungen führt. Die angenommene Aufspaltung in 945 und $1050/90\text{ cm}^{-1}$ findet jedoch im weiteren Übergang zu $[(CH_3)_3BOH]^-$ ihre Bestätigung, da hier die Zuordnung zu ω_1 und ω_4 (C_{3v}) durch die Isotopenaufspaltung der

⁵ J. O. EDWARDS, G. C. MORRISON, V. F. ROSS and J. W. SCHULTZ, J. Amer. chem. Soc. **77** (1959) 266; J. GOUBEAU und H. KALLFASS, Z. anorg. allg. Chem. **299** (1959) 160.

Tabelle 2. *Spektraler Übergang.* $[B(OH)_4]^- \rightarrow [(CH_3)_3BOH]^-$
 $[B(OH)_4]^-$ $[CH_3B(OH)_3]^-$ $[(CH_3)_2B(OH)_2]^-$ $[(CH_3)_3BOH]^-$

für T_α	T_α	C_{3v}	C_{2v}	C_{3v}	für C_{3v}
$\omega_2 \delta_s B(OH)_4$	379	378 m	380 sch	334 s	ω
			412 st	402 m	ω_3
		430 m	437 st		
$\omega_4 \delta_{as} B(OH)_4$	533	462 m	460 st	471 st	ω_5
γOH	658 m				
$\omega_1 \nu_s B(OH)_4$	740 m	740 m	705 st	715 st	ω_2
		775 m	780 m	813 m	ϱCH_3
			925 st sch	950 sst	
$\omega_3 \nu_{as} B(OH)_4$	935 sst	945 sst	986 st b	1010 sst	$\omega_1 \begin{cases} {}^{11}B \\ {}^{10}B \end{cases}$
				1035 st sch	
δOH	1090 st	1050/90 msch	1100 m	1125 st	$\omega_4 \begin{cases} {}^{11}B \\ {}^{10}B \end{cases}$
	1185 st	1145 s	1169 m	1150 m	
		1227 s		1248 sch	$\delta_s CH_3$
	1290 m	1290 st	1277 sst	1260 st	
				1275 sch	
			1395 m		$\delta_{as} CH_3$
		1435 s	1437 st	1435 m	
			2790 st	2780 st	$\nu_s CH_3$
			2830 st		$\nu_{as} CH_3$
		2890 m	2880 st	2880 st	
νOH	3260 m	3240 m	3100 m b	2900 st	
	3350 sst				
	3390 sst		3430 sst		
	3640 s	3610 s	3580 st	3600 st	

Linien gesichert ist. Ob 1100 und 1169 cm^{-1} im $[(CH_3)_2B(OH)_2]^-$ die zu erwartende Aufspaltung darstellt, läßt sich nicht entscheiden, da in diesem Gebiet auch δ_{OH} -Schwingungen liegen. Interessant bei diesem spektralen Übergang ist die starke Zunahme der Frequenzen der aus ω_3 durch Aufspaltung entstehenden Valenzschwingungen, obwohl die Kraftkonstante k_{BC} deutlich niedriger liegt als k_{BO} . Diese Unterschiede in den Kraftkonstanten werden durch die Massendifferenz zwischen der OH - und CH_3 -Gruppe kompensiert. Auch die wesentlich niedrigeren zwischenmolekularen Kräfte der CH_3 -Gruppen gegenüber den OH -Gruppen wirken sich als Massenerniedrigung aus. Hinzuweisen ist noch auf die starke Erniedrigung von ν_{CH_3} in allen diesen Verbindungen gegenüber $B(CH_3)_3$ um rund 100 cm^{-1} , ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen der Koordinationszahl vier beim Bor⁶.

⁶ Vgl. J. GOUBEAU und H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. **268** (1952) 1.

Tabelle 3. Zuordnung des Spektrums von $(CH_3)_2BOH \cdot NH_3$
 $[(CH_3)_2B(OH)_2]^-$ $[(CH_3)_3BOH]^-$ $(CH_3)_2BOH \cdot NH_3$ $(CH_3)_3B \cdot NH_3$

für C_{3v}	C_{2v}	C_{3v}	C_s	C_{3v}
ω_2	705 st	715 st	705 st	679 (6) 730 (2) 773 (2)
ρ_{CH_3}	780 m	813 m	798 st 845 m ρ_{NH_3}	793 (2)
$\omega_1 \begin{cases} {}^{11}B \\ {}^{10}B \end{cases}$	925 st sch 986 st b	950 sst 1010 sst 1035 st sch	970 st 1085 st 1115 sch	988 (2)
$\omega_4 \begin{cases} {}^{11}B \\ {}^{10}B \end{cases}$	1100 m	1125 st 1150 m	1177 st 1200 sch	1105 (5b)
δ_{BOH}	1169 m			
$\delta_s CH_3$	1277 sst	1248 sch 1260 st 1275 sch	1290 st 1375 st	1278 (2b)
$\delta_{as} CH_3$	1395 m 1437 st	1435 m	1405 st $\delta_s NH_3$ 1442 sch 1620 st 1640 sch 1655 sch	1428 (2)
$\nu_s CH_3$	2790 st 2830 st	2780 st	2820 st sch	2825 (4) 2884 (4)
$\nu_{as} CH_3$	2880 st	2880 st	2905 sst	2917 (3) 2970 (2)
ν_{OH}	3100 m b 3430 sst 3580 st	2900 st 3600	3040 3130	3274 (3) 3358 (3)
			st νNH_3	
			3610 st ν_{OH}	

Schließlich zeigt Tab.3 das Spektrum des Dimethylborsäure-Ammoniakates, das die Symmetrie C_s besitzt. Für dieses sind 9 Gerüstschwingungen zu erwarten neben den inneren Schwingungen der CH_3^- , NH_3 und OH -Gruppen. Betrachtet man in grober Annäherung die NH_3 -Gruppen gleichwertig mit den CH_3 -Gruppen, so resultiert die Pseudosymmetrie C_{3v} . Deshalb werden zum Vergleich in Tab.3 die Spektren von $[(CH_3)_2B(OH)_2]^-$ (C_{2v}) und $[(CH_3)_3BOH]^-$ (C_{3v})

zugezogen. Die Ähnlichkeit mit dem letzteren ist überraschend. Beim Ammoniakat liegen ω_1 und ω_4 höher, wahrscheinlich bedingt durch die höhere Kraftkonstante k_{BN} gegenüber k_{BC} . Wie beim $[(CH_3)_2B(OH)_2]^-$ ließ sich beim Ammoniakat die für den Übergang $C_{3v} \rightarrow C_s$ zu erwartende Aufspaltung von ω_4 nicht feststellen. Die inneren Schwingungen des Ammoniaks ergeben sich aus $BF_3 \cdot NH_3^6$ und $B(CH_3)_3 \cdot NH_3^7$. Sie sind diesen nahezu frequenzgleich und treten als zusätzliche Linien neben denen von $[(CH_3)_3B(OH)]^-$ auf. Auffällig ist die Schärfe der νNH -Banden und die um 150 bis 200 cm^{-1} gegenüber anderen Bor-Ammoniakaten erniedrigten Frequenzen. Bemerkenswert ist auch die scharfe OH -Bande bei 3610 cm^{-1} . Sie besitzt gleiche Frequenz wie in der gasförmigen Dimethylborsäure. Es liegen demnach keine Wasserstoffbrücken vor, deren Ausbildung aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Die ν_{CH} -Frequenzwerte sprechen für die Koordinationszahl vier am Bor. Sie liegen nur wenig höher als in den beiden anderen Verbindungen der Tab. 3.

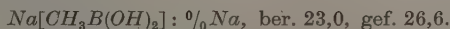
Die im Rahmen dieser Arbeit mitgeteilten Schwingungsspektren von Methylborsauerstoffverbindungen ergänzen die Ergebnisse früherer Untersuchungen⁴. Besonders ausgesprochen ist auch hier die Frequenzerniedrigung beim Übergang von der Koordinationszahl drei am Bor zu vier, das auf erniedrigte Kraftkonstante k_{BO} zurückzuführen ist. Dagegen werden die BC -Bindungen beim Wechsel der Koordinationszahl des Bors kaum verändert.

Experimentelles

Die Darstellung von Dimethylborsäure, ihres Reaktionsproduktes mit KOH und Ammoniak ist an anderen Orten beschrieben^{8,9}. Kaliumtrimethylhydroxoborat $K[(CH_3)_3BOH]$ wurde nach FRANKLAND⁹ durch Absorption von Bortrimethyl in wäßriger Kalilauge und Abdampfen des Wassers erhalten



Natriumtrihydroxomethylborat $Na[CH_3B(OH)_3]$ resultierte durch Umsetzung von Methylborsäure mit der berechneten Menge $NaOH$ in Wasser. Dieses wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand spektroskopiert. Die Methylborsäure wurde durch Einwirkung von Wasser auf Trimethylboroxol erhalten und durch ihr IR-Spektrum identifiziert.



⁷ J. GOUBEAU und H. MITSCHLEN, Z. physik. Chem. Neue Folge **14** (1958) 61.

⁸ D. ULMSCHNEIDER und J. GOUBEAU, Chem. Ber. **90** (1957) 2733.

⁹ E. FRANKLAND, Liebigs Ann. Chem. **124** (1862) 129.

In beiden Analysen ergeben sich höhere Werte für die Alkalimetalle infolge eines Überschusses an Hydroxyden (5 bzw. 10%), der den spektroskopischen Befund höchstens im Bereich der *OH*-Schwingungen stört.

Sämtliche IR-Spektren wurden mit dem PERKIN-ELMER-Spektralphotometer Modell 21 mit *NaCl*- bzw. *CsBr*-Prisma nach Verreiben in Nujol bzw. Fluorolube aufgenommen. Für die Aufnahmen der festen Dimethylborsäure sowie des Anlagerungsproduktes von NH_3 wurde eine Zelle mit tiefgeköhltem (flüssiger Luft) *NaCl*-Kristall verwandt.

Für die wertvolle Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemie.

Kurze Mitteilungen

Thermisch gesteuerte Gegenstromzentrifugen mit axialem und radialem Temperaturgradienten^{1,2}

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 16. Juni 1960)

In einer Arbeit über den Einfluß von Temperaturverteilungen innerhalb einer Gaszentrifuge hatten LOS und KISTEMAKER³ darauf hingewiesen, daß der Unterschied zwischen dem nach MARTIN⁴ zu erwartenden Strömungsprofil der Konvektionsströmung einer ther-

misch gesteuerten Gaszentrifuge $\left(\int_0^r p \frac{w}{RT} 2\pi r dr \sim r^{1/2} \exp \frac{M\omega^2 r^2}{4RT} \right)$

und dem nach COHEN⁵ zu fordernden optimalen Strömungsprofil

$\left(\int_0^r p \frac{w}{RT} 2\pi r dr \sim r^2 \right)$ bei größeren Massen und bei höheren Umfangs-

geschwindigkeiten erheblicher wird; höhere Trennpotentiale sind unter diesen Umständen zu erwarten, wenn der axiale Temperaturgradient ΔT des Rotors nicht konstant, sondern eine Funktion des Radius ist. In der Nähe der Achse sollte ΔT am größten sein und nach dem Rande des Rotors hin absinken.

Unsere Versuche mit dem Gaszentrifugenmodell ZG 5¹ hatten im Falle der natürlichen Isotope des Argons im statischen Fall (ohne

¹ W. BULANG, W. GROTH, I. JORDAN, W. KOLBE, E. NANN und K. H. WELGE, Z. physik. Chem. Neue Folge **24** (1960) 249.

² W. GROTH und K. H. WELGE, Z. physik. Chem. Neue Folge **19** (1959) 1.

³ J. LOS and J. KISTEMAKER, Proceedings of the Symposium on Isotope Separation. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1957.

⁴ H. MARTIN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **54** (1950) 120.

⁵ K. COHEN, The Theory of Isotope Separation as applied to the Large Scale Production of U^{235} . National Nuclear Series, Manhattan Project Technical Section, Division III, Vol. I B. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1951.

Durchsatz) zu Anreicherungen geführt, die mit dem theoretischen Wert nach MARTIN⁶ übereinstimmten oder ihn infolge Annäherung an das optimale Strömungsprofil nach COHEN überschritten. Bei Durchsatzbelastungen, die durch die experimentelle Anordnung auf

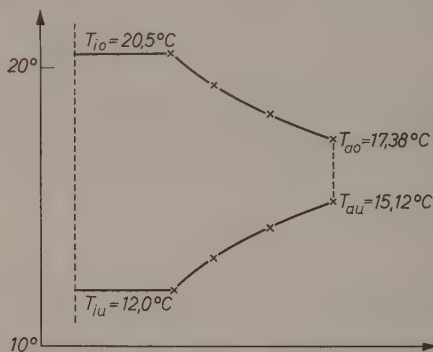


Abb. 1. Temperaturverteilung in den Deckeln der ZG 5

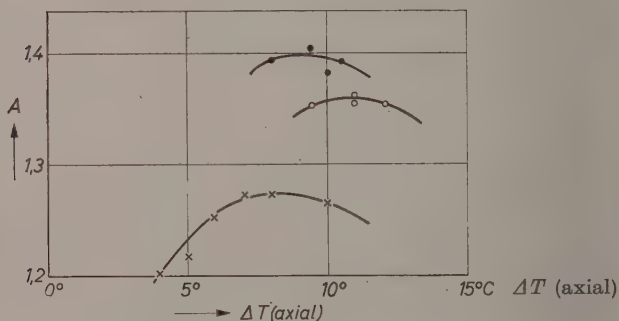


Abb. 2. Statischer Gesamttrennfaktor A in Abhängigkeit vom radialen Temperaturgradienten (ZG 5, UF_6 , 298 m/sec). \times Versuche ohne radialen Temperaturgradienten; \circ Versuche mit radialen Temperaturgradienten im oberen Deckel; \bullet Versuche mit radialen Temperaturgradienten im oberen und unteren Deckel

600 Nccm/min begrenzt waren, ergaben sich Trennpotentiale, die 35% des maximalen theoretischen Wertes betrugen.

Bei der Fortsetzung dieser Versuche zur Anreicherung der Uranisotope mit UF_6 als Füllgas ergaben sich bei axialen Temperatur-

⁶ H. MARTIN und W. KUHN, Z. physik. Chem., Abt. A 189 (1940) 219.

gradienten, die vom Radius unabhängig waren, nur etwa 65% des theoretischen Anreicherungsgrades, so daß Versuche mit Durchsatzbelastungen unter diesen Bedingungen aussichtslos erschienen.

Die Forderung von LOS und KISTEMAKER wurde experimentell in folgender Weise erfüllt: Die Wärmemenge zur Erhöhung der Temperatur des oberen Rotordeckels wurde durch Wirbelstromheizung in der Nähe der Achse zugeführt; gleichzeitig wurde ein ringförmiges Kühlelement von 8 cm Höhe, das den oberen Teil des Rotors in einem Abstand von 0,4 cm umgab, auf 0°C gekühlt. Dadurch wurde im oberen Deckel eine Temperaturverteilung hergestellt, bei der von der Achse bis zum Rand ein Abfall von etwa 3,2°C herrschte. Der untere Deckel wurde in der Nähe der Achse durch ein ringförmiges Kühlelement gekühlt, während ein Heizelement von 6 cm Höhe, das den unteren Teil des Rotors in einem Abstand von 0,4 cm umgab, den Rand des Rotors erwärmte und einen Temperaturanstieg von der Achse bis zum Rande von ebenfalls 3,2°C bewirkte. Die Temperaturverteilung in den Deckeln, welche durch ihre Form und die zu- und abgeleiteten Wärmemengen bestimmt wurde, ist in Abb. 1 dargestellt.

Abb. 2 gibt die Ergebnisse einiger Versuche wieder, bei denen die Gesamtanreicherung A in Abhängigkeit vom axialen Temperaturgradienten ohne radialen Temperaturgradienten, mit radialem Temperaturgradienten nur im oberen Deckel und in beiden Deckeln bestimmt wurde. Während sich ohne radialen Temperaturgradienten nur ein maximaler Gesamtanreicherungsfaktor von 1,27₅ ergab, erreichte er bei radialer Temperierung des oberen Deckels den Wert 1,36, bei radialer Temperierung beider Deckel einen Wert $A = 1,40_3$, der praktisch mit dem theoretischen Wert $A = \exp \frac{M\omega^2 r_a^2}{2kT} \cdot \frac{L}{2r_a}$ übereinstimmt.

W. BULANG, W. GROTH und E. NANN

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Katalytischer Austausch H_2 – D_2 an Nickel-di-cyclopentadienyl

(Eingegangen am 18. Juli 1960)

MILLER und Mitarbeiter¹ versuchten mit negativen Ergebnissen das $Fe(C_5H_5)_2$ als Katalysator der Ammoniaksynthese zu verwenden. Später wurden einige andere Metall-di-cyclopentadienyle^{2,3} als Polymerisierungskatalysatoren angewandt, und THOMAS schlug in einem Patente⁴ vor, $Ni(C_5H_5)_2$ als Katalysator einiger organischer Reaktionen auszunützen. Es wurden auch Hydride⁵ wie $(C_5H_5)_2MeH$, wobei $Me = Re$ und Rh , sowie Hydride vom Typ⁶ $C_5H_5MeH(CO)_3$ dargestellt, wo $Me = Cr, Mo$ und W . SCHWAB und VOITLÄNDER⁷ wandten die katalytische Parawasserstoffumwandlungsmethode (welche gemäß einem physikalischen Mechanismus vor sich geht) zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften von Metall-di-cyclopentadienyl an. Der mittels dieser Methode bei $Ni(C_5H_5)_2$ ermittelten Aktivität entspricht ein bedeutend stärkerer Paramagnetismus als durch Messung mittels einer magnetischen Waage festgestellt werden konnte.

Im Zusammenhange mit den obengenannten Ergebnissen war es von Interesse, zu ermitteln, ob das $Ni(C_5H_5)_2$ den Austausch H_2 – D_2 , welcher unter Teilnahme der Dissoziationschemisorption von H_2 vor sich geht, ebenfalls katalysiert. Der katalytische Austausch H_2 – D_2 an der Oberfläche aufgedampfter kristalliner Filme von $Ni(C_5H_5)_2$

¹ S. A. MILLER, J. A. TEBBOTH and J. F. TREMAINE, J. chem. Soc. (London) (1952) 634.

² J. C. W. CHIEN, J. Amer. chem. Soc. **81** (1959) 86.

³ G. NATTA, G. MAZZATI und N. GIANINI, XVII. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie. Kurzreferate. Bd. I (1959) 31.

⁴ J. C. THOMAS, US Patent 2 (1954) 680758.

⁵ A. D. LIEHR, Naturwissenschaften **44** (1957) 61.

⁶ E. O. FISCHER, W. HAFNER und H. O. STAHL, Z. anorg. allg. Chem. **282** (1955) 47.

⁷ G. M. SCHWAB und J. VOITLÄNDER, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 341.

wurde in einer gläsernen Umlaufapparatur in der üblichen Anordnung verfolgt. Die Filme des $Ni(C_5H_5)_2$ wurden im Vakuum von 10^{-3} mm Hg an die innere Wand des als Reaktionsgefäß dienenden Glasrohres (von ungefähr 10 cm² Oberfläche) aufgedampft. Der Umsatz wurde mittels Wärmeleitungszellen mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ bestimmt.

Tabelle 1. *Katalytische Aktivität des Nickel-di-cyclopentadienyls bei dem Austausch H_2 — D_2 (bei Zimmertemperatur)*

Gewicht des aufgedampften Filmes g	Gesamtdruck des Reaktionsgemisches ($H_2:D_2 = 1:1$) mm Hg	Versuchsdauer Stunden	Umsatz % $H_2 + D_2 = 2 HD$
0,0348	50	3	10
0,0472	50	3	14
0,0256	50	6,5	60

Aus den in Tab. 1 zusammengefaßten Meßergebnissen geht hervor, daß an $Ni(C_5H_5)_2$ ein katalytischer Austausch von H_2 gegen D_2 vor sich geht und daß also im System H_2 — $Ni(C_5H_5)_2$ eine chemische Wechselwirkung existiert. Mittels der Massenspektren von $Ni(C_5H_5)_2$ nach dem katalytischen Versuche wurde festgestellt, daß im Laufe des katalytischen Austausches im gemessenen Bereiche der Konversionen kein Wasserstoffaustausch im $Ni(C_5H_5)_2$ vor sich geht. Alle diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die Parawasserstoffumwandlung an $Ni(C_5H_5)_2$ mittels eines chemischen Mechanismus vor sich gehen kann. Dadurch könnte auch der mittels der Parawasserstoffumwandlungsmethode festgestellte höhere Paramagnetismus des $Ni(C_5H_5)_2$ eine Erklärung finden.

In dem systematischen Studium der katalytischen Aktivität der Metall-di-cyclopentadienyle sowie des Einflusses verschiedener Typen von Substituenten auf deren katalytische Aktivität wird fortgefahren. Die Ergebnisse werden nach Abschluß der Versuche veröffentlicht werden.

Wir danken für die Messung der Massenspektren Herrn Dr. Z. HERMAN.

PAVEL JÍRU und KAREL KUCHYNKA

Institut für physikalische Chemie der Tschechoslovakischen Akademie der Wissenschaften, Prag

Buchbesprechung

Advances in Catalysis. Herausgegeben von D. D. ELEY, P. W. SELWOOD und P. B. WEISZ. Band 11, 10 und 384 Seiten mit 127 Abbildungen. Academic Press Inc., New York 1959. Preis gebunden DM 53,50.

Man kann dem erneuerten Herausgeber-Kollegium dieser verdienstvollen Fortschrittsberichte zu dem vorliegenden Bande nur Anerkennung aussprechen. Es ist gelungen, für eine Reihe von besonders vordringlich wichtigen Teilgebieten der Katalyse-Forschung Berichterstatter zu finden, die selbst maßgebende Pionierarbeit in ihren Sektoren geleistet haben. Man möge diese glückliche Auswahl aus dem Inhaltsverzeichnis ersehen:

G. NATTA und I. PASQUON: Kinetik der stereospezifischen Polymerisation von α -Olefinen.

R. V. CULVER und F. C. TOMPKINS: Oberflächenpotentiale und Adsorptionsvorgänge an Metallen.

P. L. WALKER jun., F. RUSINKO jun. und L. G. AUSTIN: Gasreaktionen des Kohlenstoffes.

C. KEMBALL: Der katalytische Austausch von Kohlenwasserstoffen mit Deuterium.

J. J. CHESSEK und A. C. ZETTMAYER: Benetzungswärmen und die Natur fester Oberflächen.

J. HALPERN: Die katalytische Aktivierung des Wasserstoffs in homogenen, heterogenen und biologischen Systemen.

Es ist hier nicht der Ort, nach Art einer Buchbesprechung kritisch auf den Inhalt der einzelnen Beiträge einzugehen, da es sich um eine Veröffentlichung handelt, die zwischen einer Zeitschrift und einer Monographien-Sammlung steht. Wenn die Herausgeber bedauern, daß das Verhältnis zwischen dem Gebotenen und dem Erforderlichen kleiner als eins ist, so muß dem gegenüber nochmals besonders dankbar anerkannt werden, daß so wichtige Gegenstände wie die orientierte Polymerisation, die Oberflächenpotentiale, der Wasserstoffaustausch und die Wasserstoffaktivierung zu dem Gebotenen gehören. Das Niveau der ganzen Sammlung hat mit diesem Bande eine bemerkenswerte Steigerung erfahren.

G.-M. Schwab

Untersuchungen chemischer Reaktionen an Festkörperoberflächen mit Exoelektronen nach Röntgenbestrahlung

I. Dissoziationsreaktionen

Von

J. KRAMER, Braunschweig

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Mit 13 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 12. März 1960)

Zusammenfassung

Es wird eine Methode für Oberflächenuntersuchungen an Festkörpern beschrieben, die auf der Emission von Exoelektronen nach Röntgenbestrahlung beruht. Zunächst werden die physikalischen Grundlagen dieser Erscheinung dargelegt und die erforderlichen Apparaturen beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wird dann die Methode angewandt für die Untersuchung von thermischen Dissoziationen. Eine weitere Arbeit wird Beispiele von Oberflächenreaktionen an Luft, mit Wasser und zwischen zwei festen Partnern bringen.

Seit einigen Jahren beginnt eine neue Methode für die Untersuchung von Festkörperoberflächen an Bedeutung zu gewinnen, die auf der Emission von Exoelektronen beruht¹. Es sind dies Elektronen, die etwa mit den gleichen Geschwindigkeiten wie die thermischen von halb- und nichtleitenden Substanzen emittiert werden, bei denen aber die zur Überwindung der Austrittsarbeit erforderliche Energie nicht allein von außen in Form von Wärme eingebracht wird, die Emission vielmehr aus energetisch höherliegenden Haftstellen erfolgt. Sie ist deswegen auch bei tieferen Temperaturen möglich, sogar weit unterhalb der Zimmertemperatur. Physikalisch besteht die engste Verwandtschaft zwischen der Emission der Exoelektronen und der Abgabe von Quanten bei der Lumineszenz. Das Verhältnis von

¹ Eingehende Literaturangaben in *Acta physica austriaca* **10**, Heft 4 (1957).

Temperaturleuchten bei genügend hohen Temperaturen zum „kalten“ Licht der Lumineszenz findet sich wieder in dem Verhältnis von thermischen Elektronen zu den „kalten“ Elektronen, den Exoelektronen². Darüber hinaus haben eingehende Untersuchungen gezeigt³, daß für die Lumineszenz und für die Exoelektronenemission gleichartige Haftstellen im Festkörper verantwortlich sind. Dementsprechend führen alle Prozesse, die Lumineszenz hervorrufen können, auch zur Emission von Exoelektronen, wobei aber nicht gesagt sein soll, daß beide Vorgänge immer parallel auftreten, jeder kann für sich allein bestehen. Alle Umstände, die auf die Lumineszenz einwirken, üben einen ganz entsprechenden Einfluß auf die Exoelektronenemission aus. Wir haben daher bei diesen alle Gegenstücke zur Tribo-, Chemi-, Kristallo-, Kathodo- und Radiolumineszenz, und Lumineszenz und Exoelektronenemission können in gleicher Weise durch Wärme stimuliert werden; in einem Falle führt das zur Thermolumineszenz, im andern zu einer thermischen Elektronenemission schon bei tiefen Temperaturen. In gleicher Weise kann bei beiden die Stimulierungsenergie auch in Form von langwelligem Licht eingebracht werden; bei der Lumineszenz führt das zur Ausleuchtung, bei der Exoelektronenemission beobachten wir eine Lichtempfindlichkeit sogar für ultrarotes Licht. Die Stimulierung entweder durch Wärme oder durch langwelliges Licht setzt bei beiden Vorgängen eine Besetzung der Haftstellen durch eine der oben aufgeführten Anregungsarten für die Lumineszenz voraus².

Prinzipielle Unterschiede zwischen der Lumineszenz und der Exoelektronenemission bestehen einmal in der Wahrnehmbarkeit. Für die Quanten besitzt der Mensch wenigstens für einen Teil des interessierenden Energiebereiches ein Organ zur Registrierung, nicht aber für die Elektronen; diese kann er nur mit Hilfsgeräten feststellen. Dazu kann bei der Lumineszenz nicht nur das Quant an sich, sondern an Hand der Farbe auch die Energie beobachtet werden. Bei den Elektronen kann zwar außer der Zahl auch ihre Geschwindigkeit gemessen werden, aber es kann nicht auf die Geschwindigkeit beim Primärakt geschlossen werden. Diese wichtige Größe steht daher bei der Deutung der physikalischen Vorgänge bei der Emission nicht

² Zur Nomenklatur siehe Diskussionstagung „Exoelektronen“, Vorwort, *Acta physica austriaca* 10 (1957) 313.

³ A. BOHUN, W. HANLE, H. NASSENSTEIN und B. SUJAK, *Acta physica austriaca* 10, Heft 4 (1957).

zur Verfügung⁴. Ein weiterer Unterschied besteht in der verschiedenen Absorption der Quanten und der Elektronen durch Festkörper. Wegen der geringen Absorptionsfähigkeit vieler nichtmetallischer Substanzen für sichtbares Licht kann die Lumineszenz auch im Innern eines Kristalls beobachtet werden. Elektronen haben dagegen im vorliegenden Geschwindigkeitsbereich eine sehr geringe Durchdringungsfähigkeit; sie kommen nur aus einer sehr dünnen Oberflächenschicht in den Außenraum. Gerade dieser Umstand ermöglicht es, mit Hilfe der Exoelektronen außerordentlich empfindliche Untersuchungen über den Aufbau von Festkörperoberflächen anzustellen und Änderungen festzulegen, die auf andere Weise nicht oder nur sehr umständlich der Messung zugänglich sind. In der vorliegenden Arbeit soll diese Methode angewandt werden für die Untersuchung von Dissoziationsreaktionen, nachdem zunächst über die Meßmethoden für den Nachweis der Exoelektronen, über die Anregung der Exoelektronenemission und über die Stimulierung der Emission durch Wärme und Licht berichtet ist. In einer demnächst folgenden Arbeit soll die Methode angewandt werden für die Untersuchung von chemischen Reaktionen an Festkörperoberflächen an Luft, mit Wasser und zwischen zwei pulverförmigen festen Substanzen.

Der Nachweis der Exoelektronen

Die außerordentlich große Empfindlichkeit der Untersuchung von Oberflächen mit Exoelektronen beruht auf der Tatsache, daß dabei Einzelakte festgestellt werden können, wie das besonders bei kernphysikalischen Prozessen der Fall ist. Für den Nachweis der Exoelektronen sind dementsprechend alle Methoden brauchbar, die für die Untersuchung ionisierender Strahlen eingesetzt werden. Der wesentliche Unterschied beim Nachweis der Exoelektronen gegenüber diesen Messungen ist durch die geringe Geschwindigkeit der Exoelektronen bedingt. Deswegen können sie nicht mit gewöhnlichen GEIGER-Zählern gemessen werden, da kein Wandmaterial so dünn hergestellt werden kann, daß die Exoelektronen diese ohne Nachbeschleunigung durchdringen könnten. Brauchbar ist der offene Spitzenzähler, der mit Luftfüllung bei normalem Druck arbeitet⁵,

⁴ Über diese Vorgänge siehe z. B. A. BOHUN und J. DOLEJŠÍ, Czechosl. J. Phys. **9** (1959) 577; G. F. J. GARLICK, Hdb. d. Physik XXVI/2, Springer 1958, S. 110.

⁵ Z. B. in den Arbeiten von A. BOHUN und Mitarbeitern, W. HANLE und Mitarbeitern, B. SUJAK, J. KRAMER u. a.

und in den die Proben unmittelbar vor die Spitze gebracht werden. Die schlechten Zähleigenschaften können zum Teil durch einen Zusatz an Alkoholdampf verbessert werden. Das Auflösungsvermögen und damit die maximale Zählrate ist klein. Er ist im Temperaturbereich von 0°C bis etwa 500°C arbeitsfähig. In bezug auf Plateaulänge und Auflösungsvermögen ist der Methanflußzähler dem Spitzenzähler mit Luftfüllung überlegen⁶, die Gasfüllung bringt eine zusätzliche Komplikation. Auch bei dieser Methode wird die Probe unmittelbar vor den Zählendraht gebracht, der Druck im Zähler ist nur wenig höher als der Außendruck, so daß das Wechseln der Probe sehr einfach ist. Der Temperatur-Arbeitsbereich ist für den Methanflußzähler noch nicht bestimmt. Mit einer allerdings oft nicht ausreichenden Empfindlichkeit lassen sich die Exoelektronen auch mit normalen Elektrometern durch Entladeversuche feststellen⁷. Jedes normale GEIGER-MÜLLER-Zählrohr ist ebenfalls für diese Messungen brauchbar, wenn die Probe in den Zähler eingebracht wird, was in diesem Falle umständlicher ist, wenn mit den üblichen Füllungen und Drucken gearbeitet wird⁸.

Es hat sich im Laufe der jetzt vorliegenden Untersuchungen immer mehr herausgestellt, daß für die Klärung vieler Fragen bei der Emission der Exoelektronen und bei der Anwendung auf die Untersuchung chemischer Prozesse an der Oberfläche erforderlich ist, den Einfluß der Luft oder anderer Füllgase und Dampfungszusätze auszuschalten, so daß die Messungen im Hochvakuum vorgenommen werden müssen. Solche Messungen sind mit allen GEIGER-Zählern möglich, die mit einem dünnen Fenster versehen sind, durch die die Elektronen nach genügender Beschleunigung eingeschossen werden⁹. Ein Nachteil ist darin zu erblicken, daß entweder die Probe oder der Zähler auf diese hohe Beschleunigungsspannung gebracht werden muß. Geringer sind diese Spannungen beim Elektronenvervielfacher, bei dem ein Fenster überflüssig ist¹⁰. Eine Gefahr besteht darin, daß die Prallplatten an Luft oder bei der thermischen und chemischen Behandlung der Probe Änderungen erleiden, wodurch die Zähleigen-

⁶ G. ULSENHEIMER, Forsch. Gebiete Ingenieurwes. **23** (1957) 65.

⁷ J. KRAMER, Acta physica austriaca **10** (1957) 330.

⁸ F. FUTSCHIK, K. LINTNER und E. SCHMID, Z. Physik **145** (1956) 48 u. a.

⁹ G. BATHOW und H. GOBRECHT, Z. Physik **146** (1956) 1.

¹⁰ K.-H. SEEGER, Z. Physik **141** (1955) 221; J. LOHFF, Z. Naturforsch. **12a** (1957) 267.

schaften inkonstant werden. Vorteilhaft erscheint der Szintillationszähler, bei dem die Exoelektronen auf einen im Vakuum befindlichen Leuchtschirm geschossen werden, dessen Lichtblitze durch den außen aufgestellten Photoelektronenvervielfacher gezählt werden. Die Beschleunigungsspannung braucht dabei nicht auf der Seite der Probe liegen. Brauchbar hat sich auch ein elektronisches Elektrometer erwiesen, das eine ausreichende Empfindlichkeit besitzt, wenn die Probenoberfläche etwa 50 bis 100 cm² beträgt. Über einen Ableitwiderstand von 10⁹ bis 10¹² Ohm sind dabei Strommessungen bis etwa 10⁻¹¹ A möglich. Als Treiberspannung genügen wenige Volt.

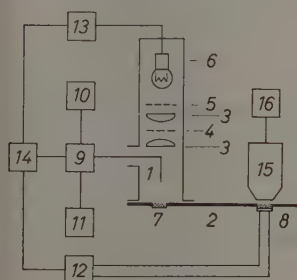


Abb. 1

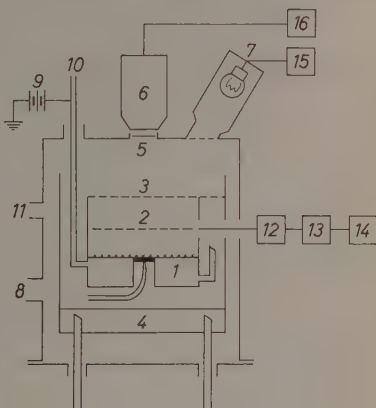


Abb. 2

Abb. 1. Versuchsanordnung mit Spitzenzähler. 1: „Spitze“, Platindraht 0,1 mm \varnothing ; angeschmolzene Kugel 0,2 mm \varnothing . 2: Probenschieber. 3: Kondensorlinsen. 4: Interferenzfilter. 5: Schottfilter oder Wasserfilter. 6: Belichtungs-
lampe, 12 V, 35 W. 7: „Nullprobe“. 8: Probe. 9: Hochspannung . . . 3,3 kV und Verstärker. 10: Schreiber für Mittelwertanzeige. 11: Elektronischer Impuls-
zähler und Zeitgeber. 12: Temperaturmessung und Stromversorgung für Proben-
heizung. 13: Stromversorgung für Belichtungs-
lampe. 14: Spannungs-
stabilisator. 15: Röntgenröhre. 16: Röntgen-Hochspannung

Abb. 2. Versuchsanordnung für Untersuchungen im Hochvakuum. 1: Proben-
träger zum Abkühlen mit flüssiger Luft und zum Aufheizen mit heißer Luft,
mit Thermoelement. 2: Auffänger für die Elektronen. 3: Gitter. 4: Behälter für
flüssige Luft, mit Schutzschirm. 5: Berylliumfenster. 6: Röntgenröhre. 7: Be-
lichtungs-
lampe 12 V, 35 W. 8: Anschluß zur Quecksilber-Diffusionspumpe. 9: Treiber-
spannung, gewöhnlich 15 V. 10: Anschluß zum Einfüllen der flüssigen
Luft oder Einblasen der heißen Luft. 11: Anschluß für Ionisationsvakuum-
meter; muß bei der Messung ausgeschaltet sein. 12: Schwingkondensator und
Vorverstärker. 13: Verstärker. 14: Schreiber. 15: Stromversorgung für Be-
lichtungs-
lampe. 16: Hochspannung für Röntgenröhre

Die Apparatur ist einfach und wenig störanfällig. Auf Einzelzählung wird dabei allerdings verzichtet. Die günstigste Anordnung für die Messung der Exoelektronenemission muß für jeden Fall nach der Problemstellung, nach den Eigenschaften der Probe und dem interessierenden Temperaturbereich ausgewählt werden. In der vorliegenden Arbeit ist der offene Spitzenzähler mit Luftfüllung und ein elektronisches Elektrometer für die Messungen im Hochvakuum besonders bei tiefen Temperaturen benutzt worden. In den Abb. 1 und 2 sind die Versuchsanordnungen angegeben.

Die spontane und die stimulierte Emission nach Röntgenbestrahlung

Entsprechend den verschiedenen Arten der Lumineszenz gibt es mehrere Methoden für die Anregung der Exoelektronenemission, von denen wohl die wichtigsten die mechanische Bearbeitung¹¹ und die Bestrahlung mit kurzwelligem Licht¹² sind. In der vorliegenden Arbeit, in der Veränderungen an Festkörperoberflächen untersucht werden sollen, die durch chemische Vorgänge hervorgerufen sind, wird mit der Anregung durch Röntgenstrahlen, nur in wenigen Fällen mit ultravioletttem und sichtbarem Licht gearbeitet. Gemessen wird die Elektronenemission in Abhängigkeit von der Zeit nach Beendigung der Bestrahlung. In der Abb. 3 sind einige Beispiele für dieses Abklingen der Emission angegeben. Oft ergeben diese Kurven in doppelt-logarithmischer Auftragung Geraden, so daß sie durch die Formel

$$N = N_1 \cdot t^{-a}$$

dargestellt werden können. Darin ist N die Zahl der Elektronen pro Zeiteinheit, N_1 diese Zahl für die Zeit 1 nach der Bestrahlung, t die Zeit und a der Abklingexponent. Abklingexponenten in der Nähe von 1 sind bevorzugt — Kurve 2 —, aber es gibt viele Ausnahmen nach größeren und kleineren Werten, wie Kurven 1 und 3 zeigen. Die Kurve 1 zeigt außerdem, daß das Abklinggesetz nicht immer gültig ist. Die Kurve 2 kann zudem nicht nach beliebig kurzen Zeiten extrapoliert werden, weil die Emission unendlich würde; für kürzere Zeiten muß sich ein Abbiegen ähnlich der Kurve 1 einstellen. Kurve 1 und

¹¹ J. KRAMER, Z. Physik **128** (1950) 539; Ber. dtsh. keram. Ges. **30** (1953) 204.

¹² J. KRAMER, Z. Physik **129** (1951) 34 und der größte Teil aller Arbeiten über Exoelektronenemission.

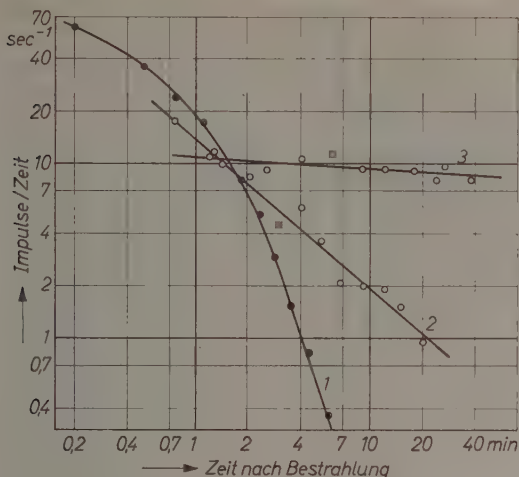


Abb. 3. Abklingen der Exoelektronenemission nach Bestrahlung. 1: KBr nach Ultraviolett-Bestrahlung. 2: NaCl nach Röntgenbestrahlung. 3: Gips, bei 940°C gebrannt, nach Röntgenbestrahlung

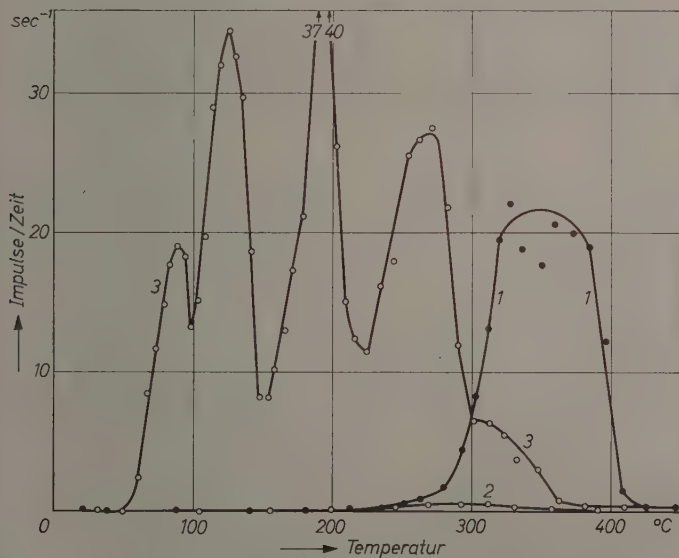


Abb. 4. Emission in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe. 1: Quarzglas frisch zerkleinert, ohne Bestrahlung. 2: Zweite Messung der gleichen Probe ohne Bestrahlung. 3: Dritte Messung der gleichen Probe nach Röntgenbestrahlung

vor allem Kurve 3 dürfen nicht nach beliebig langen Zeiten verlängert werden, weil dann die Gesamtemission unendlich würde, bei Kurve 3 schon sehr bald. Bei dieser konnte daher auch experimentell gezeigt werden, daß nach einer gewissen Zeit ein steilerer Abfall einsetzt. Auf keinen Fall darf aus den Kurven auf einen bimolekularen Vorgang bei der Emission geschlossen werden, ein monomolekularer ist wahrscheinlicher¹³. Bei der Lumineszenz liegen die Verhältnisse ganz entsprechend¹⁴.

Für die in Abb. 3 gezeigten Kurven waren die Substanzen bei Zimmertemperatur bestrahlt, und bei der gleichen Temperatur wurde die Emission gemessen. Auf diese übt die Temperatur einen entscheidenden Einfluß aus. Wird die Probe *nach* der Bestrahlung abgekühlt, wird die Emission kleiner und verschwindet bald ganz. Umgekehrt kann eine Temperaturerhöhung nach der Bestrahlung die Emission anfachen, die Neigung der Kurve ist aber dann steiler¹⁵. Eine Antwort auf die Frage, in welcher Weise die Temperatur auf die Exoelektronenemission einwirkt, erhält man am deutlichsten, wenn nach der Bestrahlung der Probe die Temperatur kontinuierlich erhöht und die Emission in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen wird. Der in Abb. 1 angegebene Spitzenzähler ist für diese Messungen bis etwa 500 °C geeignet. Immer erhält man bei diesen Kurven, die den Glow-Kurven der Lumineszenz entsprechen, bei bestimmten Temperaturen Maxima der Emission, wofür in Abb. 4 ein Beispiel angegeben ist. Aus diesen Kurven und aus den Vorstellungen, die man sich über die Lumineszenz, über die Verfärbung von Kristallen, über die Lichtabsorption und über die elektrischen Vorgänge in diesen Kristallen gemacht hat, können auch für die Anregung der Exoelektronen durch Röntgenstrahlen und für ihre Emission Prozesse angenommen werden, denen das in Abb. 5 angedeutete Energieschema zugrunde liegt. Durch die Bestrahlung mit kurzwelligem Licht werden Elektronen aus dem Grundzustand *G*, wahrscheinlich über ein nicht eingezeichnetes Leitfähigkeitsband, in Haftstellen 1, 2 und 3 angehoben. Dazu ist eine Energie erforderlich, die durch den

¹³ H. NASSENSTEIN, Z. Naturforsch. **10a** (1955) 944; A. BOHUN, Czechosl. J. Phys. **9** (1959) 577.

¹⁴ Z.B. P. PRINGSHEIM, Fluorescence and Phosphorescence, New York 1949, S. 571.

¹⁵ J. KRAMER, Z. Physik **128** (1950) 543; Acta physica austriaca **10** (1957) 337.

Pfeil a dargestellt wird. In einem idealen Kristall stellt das Gebiet zwischen Grundzustand und Leitfähigkeitsband eine verbotene Zone dar, in der sich Elektronen nicht mit einer längeren Verweilzeit aufhalten können. Besitzt aber der Kristall Inhomogenitäten infolge von Fehlstellen, Zwischengitteratomen, Versetzungen usw., können in der verbotenen Zone an so gebildeten Haftstellen Elektronen mit einer durch die Tiefe der Haftstelle und durch die thermische Energie bestimmten Lebensdauer verbleiben. In einem Idealkristall ist weder Lumineszenz noch Exoelektronenemission nach Bestrahlung denkbar. Die Methode der Oberflächenuntersuchung mit Exoelektronen läuft

also darauf hinaus, die Störstellenkonzentration an der Oberfläche zu messen und ihre Veränderung durch die verschiedenen Eingriffe — in unserem Falle durch chemische Vorgänge — zu verfolgen. Aus dem obersten Niveau 1 können die Elektronen spontan durch die zur Verfügung stehende Wärmeenergie befreit werden, wenn der energetische Abstand b genügend klein ist. Wird die Temperatur nach der Bestrahlung erniedrigt, verschwindet diese spontane Emission. Aus den Niveaus 2

und 3 können die Elektronen nur befreit werden, wenn die Temperatur so weit erhöht wird, daß die Bindungsenergie in den Haftstellen überwunden wird. Im einzelnen kann man sich noch verschiedene Vorstellungen über den Vorgang bei der Emission machen, entweder direkte Befreiung, wobei dann nur die schnellsten Elektronen einer MAXWELL-Verteilung wirksam würden, oder Befreiung nach Art des AUGER-Effektes¹³. Man erkennt aus dieser Darstellung, daß bei den Versuchen bei Zimmertemperatur nur ein Teil der Störstellen erfaßt wird. In energetisch noch höheren Haftstellen als 1 in Abb. 5 ist die Lebensdauer der Elektronen bei Raumtemperatur so gering, daß die Emission schon während der Bestrahlung und unmittelbar danach abgeklungen ist. (Bisher konnten die Exoelektronen während

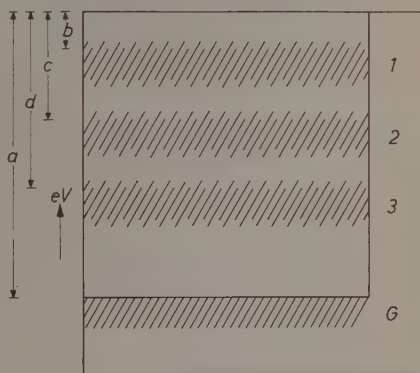


Abb. 5. Energieschema für die Exoelektronenemission. G : Grundzustand. 1 bis 3: Haftstellen für die Elektronen

der Bestrahlung noch nicht erfaßt werden, weil der normale Photoeffekt alles überdeckt; bei der Lumineszenz sind entsprechende Messungen an Hand der Wellenlänge des Lichtes möglich.) Auch die Elektronen in den Haftstellen 2 und 3 werden nicht erfaßt, weil für ihre Befreiung eine höhere Stimulierungsenergie zugeführt werden muß als bei Raumtemperatur zur Verfügung steht. Sollen mit Exoelektronen nach Röntgenbestrahlung alle Haftstellen für die Untersuchung herangezogen werden müßte die Bestrahlung beim absoluten Nullpunkt vorgenommen werden, und die Aufheizung von dort bis zu Temperaturen fortgesetzt werden, bei denen die Emission von thermischen Elektronen aus dem Grundzustand G die Erfassung der Exoelektronen aus den Haftstellen unmöglich macht. Messungen bei möglichst tiefen Temperaturen sind in Angriff genommen, wie weiter unten gezeigt wird.

Für die Befreiung der Elektronen aus den Haftstellen ist eine, wenn auch geringe Energie erforderlich, die in den vorangehend beschriebenen Versuchen in Form von Wärme eingebracht wurde. Es ist nun möglich, diese Energie auch in Form von Licht zuzuführen, ein Vorgang, der dem Ausleuchten bei der Lumineszenz entspricht. Dieser Prozeß äußert sich bei den Exoelektronen in der Weise, daß eine Substanz, die durch eine Bestrahlung angeregt worden ist, schon für sehr langwelliges Licht — oft genügt ultrarotes — lichtempfindlich wird, also Photoelektronen abgibt. Da diese Elektronen aber durch die vorangegangene Bestrahlung in höhergelegene Haftstellen angehoben sind, handelt es sich dabei um photostimulierte Exoelektronen; ohne die vorangegangene kurzwellige Bestrahlung ist das eingestrahlte Licht wirkungslos. Diese induzierte Lichtempfindlichkeit gibt die Möglichkeit, die Empfindlichkeit der Untersuchungen an Festkörperoberflächen sehr stark zu steigern, da die Vergrößerung der Zahl der emittierten Elektronen durch das Licht gegenüber der spontanen Emission bei vielen Substanzen mehrere Zehnerpotenzen beträgt. In der Abb. 6 ist ein Beispiel für diese Vergrößerung angegeben, wobei ein Material ausgesucht wurde, bei dem die Steigerung nur klein ist, weil der Spitzenzähler die große Zahl der photostimulierten Elektronen nicht bewältigen kann, wenn mit der gleichen Röntgenbestrahlung eine genügend große spontane Emission verlangt wird. In Kurve 2 der Abb. 6 ist gezeigt, daß auch das sichtbare Licht mit einer Wellenlänge größer als $500\text{ m}\mu$, das im wesentlichen durch das Filter OG4 durchgelassen wird, zu einer Steigerung der Emission Anlaß gibt. Die Ver-

änderung der Neigung der Kurve 3, die mit ungefiltertem Licht und damit mit einer größeren Quantenenergie aufgenommen wurde, deutet an, daß gegenüber der spontanen Emission und der mit rotem Licht stimulierten Emission ein zusätzliches energetisch tiefer liegendes Niveau erfaßt wird. Die Messung der Wellenlängenabhängigkeit dieser Stimulierung der Exoelektronenemission gibt die Möglichkeit, die energetischen Abstände der Haftstellen zu messen. Der Vergrößerung

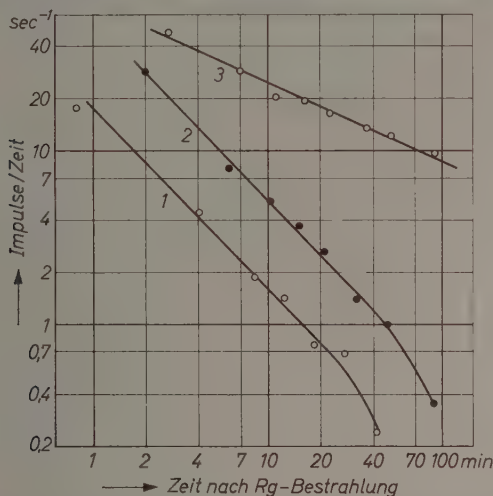


Abb. 6. Abklingen der spontanen und der optisch stimulierten Emission an ZnO nach Röntgenbestrahlung. 1: Spontane Emission. 2: Emission beim Einstrahlen von Licht mit Schottfilter 0G4. 3: Emission beim Einstrahlen von ungefiltertem Licht

der Emission beim Einstrahlen von Licht steht eine Verkleinerung der spontanen Emission nach dieser Belichtung gegenüber, diese ist mehr oder weniger ausgeleuchtet. Bei vielen Substanzen ist aber auch ein umgekehrter Vorgang möglich: Eine Vergrößerung der spontanen Emission nach Einstrahlen von sichtbarem Licht. Es muß dabei eine solche Wellenlänge gewählt werden, die aus einem zweiten (oder dritten) Niveau Elektronen in das höchste anhebt, aus dem die spontane Emission erfolgt. Durch eine vorangegangene Bestrahlung mit kurzwelligem Licht, etwa mit Röntgenstrahlen, müssen zunächst für diese Reaktivierung alle Niveaus besetzt sein, und der Vorgang läßt sich am eindrucksvollsten beobachten, wenn danach die spontane

Emission weitgehend abgeklungen ist. Bei diesen Versuchen werden also Elektronen vom Niveau 2 nach 1 gehoben, wozu eine gegenüber der Anregung aus dem Grundzustand G weit geringere Quantenenergie erforderlich ist. Bei passenden Substanzen gelingt diese Reaktivierung noch ein zweites Mal, wenn noch ein tieferes Niveau 3 vorhanden ist, dazu ist dann eine entsprechend größere Quantenenergie erforderlich. Auch auf diesem Wege läßt sich das Energieschema der Haftstellen im Festkörper verfolgen. Es ist auch noch möglich, Temperaturversuche mit den optischen zu kombinieren. Es kann gezeigt werden, daß diese Reaktivierung der spontanen Emission aus tiefer liegenden Niveaus dann nicht mehr möglich ist, wenn dieses durch eine Erwärmung geleert wurde, wenn also bei der Glow-Kurve das Lieforniveau überschritten wurde¹⁶.

Durch die Wellenlängenabhängigkeit bei der Anregung der Exoelektronenemission, bei der Stimulierung durch Licht und bei der Reaktivierung ist es möglich, die energetischen Verhältnisse der einzelnen Maxima und damit der einzelnen Haftstellen zu messen. Das Endziel bleibt aber, die Struktur der Haftstellen zu kennen, eine Aufgabe, die auf experimentellem Wege allein mit Exoelektronenversuchen nicht zu lösen ist. Es sei noch bemerkt, daß bei einer Bestrahlung bei tiefen Temperaturen, bei der also sehr hochliegende Haftstellen für genügend lange Zeit besetzt bleiben, eine sehr weit ins ultrarote Gebiet reichende Lichtempfindlichkeit zu erwarten ist. Qualitativ konnte diese große Ultrarotempfindlichkeit beobachtet werden, die Voraussetzungen für eine quantitative Ausmessung dieses Vorganges waren noch nicht gegeben.

Die Untersuchungen von Dissoziationsreaktionen mit Exoelektronen nach Röntgenbestrahlung

Die Exoelektronenemission setzt an der Oberfläche des Festkörpers Haftstellen voraus, die durch die Bestrahlung besetzt werden, und in denen die angehobenen Elektronen mit größerer oder kleinerer Lebensdauer verweilen können. Haftstellen in Festkörpern werden gebildet durch Störstellen, in denen also Abweichungen vom idealen Aufbau des Gitters vorliegen. Exoelektronen nach Röntgenbestrahlung, also eine mit Trägheit erfolgende Elektronenemission ist in einem idealen Kristall nicht denkbar, genau so, wie auch die mit Trägheit behaftete Lichtabgabe nach Röntgenbestrahlung, also die Phos-

¹⁶ J. KRAMER, *Acta physica austriaca* 10 (1957) 335.

phoreszenz, normalerweise nur beim Vorhandensein von Störstellen möglich ist. Die Größe der Exoelektronenemission nach einer Röntgenbestrahlung ist demnach ein Maß für den Störungsgrad des Festkörpers an der Oberfläche. Man hat daher eine Meßmethode, die diese für viele Vorgänge an der Oberfläche wichtige Eigenschaft erfassen kann. In der vorliegenden Arbeit sollen nun die Veränderungen der Störstellenkonzentration durch chemische Reaktionen mit Hilfe dieser neuen Methode verfolgt werden, wobei zunächst Dissoziationsreaktionen herangezogen werden, weil diese Reaktionen für ein nicht für chemische Untersuchungen eingerichtetes Laboratorium am einfachsten schrittweise erhalten werden können. Bei den Versuchen werden die Proben bei höheren Temperaturen getempert, nach Abkühlung auf Zimmertemperatur mit Röntgenstrahlen bestrahlt und dann die Emission der Exoelektronen gemessen, wobei zur Empfindlichkeitssteigerung während der Emissionsmessung noch sichtbares Licht eingestrahlt werden kann. Da die Emission nach der Bestrahlung abklingt, muß sie nach immer gleichen Zeiten gemessen, oder, wenn Abklingkurven aufgenommen werden, für gleiche Zeiten aus diesen entnommen werden. Bei dem letzteren Verfahren sind die Streuungen der Meßwerte kleiner. Die Temperungstemperaturen werden dann schrittweise gesteigert und die Emission in Abhängigkeit von der Temperungstemperatur aufgetragen. Schon in früheren Arbeiten sind Ergebnisse solcher Versuche angegeben, so beim Übergang des Halhydrats in CaO ; das Maximum der Emission wurde dabei bei 940°C gefunden¹⁷ oder bei der schrittweisen Änderung des Aluminiumhydroxyds durch Tempern. Dabei wurden Maxima bei 150°C , bei 300°C und oberhalb von 1000°C gefunden¹⁸. Untersucht wurde auch BaCO_3 , bei dem in Abhängigkeit von der Temperungstemperatur Maxima der Emission nach Röntgenbestrahlung bei 400°C und bei ca. 110°C beobachtet wurden¹⁹. Für die Beurteilung des Reaktionsverlaufes ist die Lage des Maximums von untergeordneter Bedeutung, da sie sicher von den Versuchsbedingungen, etwa von der Dauer der Temperung beeinflusst wird. Entsprechende Versuche sind noch nicht gemacht worden, ebenso nicht Versuche über die Veränderung der Empfindlichkeit gegenüber der Bestrahlung bei festgehaltener Temperungstemperatur, aber veränderter Dauer der Temperung. Das

¹⁷ J. KRAMER, Z. Physik **133** (1952) 635.

¹⁸ J. KRAMER, Metalloberfläche. Ausg. A **9** (1955) 29 (A).

¹⁹ J. KRAMER, Acta physica austriaca **10** (1957) 396.

Maximum ist von Interesse, wenn möglichst empfindliche Schichten hergestellt werden sollen oder wenn Substanzen mit einem möglichst hohen Störungsgrad erwünscht sind. Für die Beurteilung des Ablaufes der Reaktion ist der Beginn der Empfindlichkeitssteigerung durch das Tempern wichtiger.

In Abb. 7 ist die Abhängigkeit der Exoelektronenemission nach Röntgenbestrahlung von der Temperungstemperatur für $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ aufgetragen. Die umgekehrte Reaktion, die Wasseraufnahme durch

das Halbhydrat, kann ebenfalls an Hand der Exoelektronenemission nach Röntgenbestrahlung verfolgt werden, wie in einer demnächst erscheinenden Arbeit gezeigt wird. Wie schon oben angeführt wurde, läßt sich die Empfindlichkeit der Oberflächenuntersuchungen mit Exoelektronen bei vielen Substanzen wesentlich steigern, wenn während der Emissionsmessung sichtbares Licht eingestrahlt wird. Man wird bei der Untersuchung chemischer Prozesse mit Exoelektronen auf diese Empfindlichkeitssteigerung nicht verzichten. Ein Beispiel für solche Untersuchungen ist in Abb. 8

angegeben, in der die Exoelektronenemission nach Röntgenbestrahlung für MgCO_3 einmal mit und einmal ohne Licht in Abhängigkeit von der Temperungstemperatur aufgetragen ist. Die Kurve 1, die mit ungefiltertem Licht aufgenommen wurde, läßt erkennen, daß schon bei geringer Temperaturerhöhung Änderungen in der Oberfläche eintreten, die zu einer Erhöhung der Emission Anlaß geben, während die spontane Emission erst bei weit höheren Temperungstemperaturen Änderungen anzeigt. Dieses Verhalten ist durchaus verständlich, wenn man bedenkt, daß die spontane Emission an die unter Umständen geringe Zahl der Haftstellen geknüpft ist, für die zufällig bei Zimmertemperatur eine passende Stimulierungsenergie vorliegt. Es ist sogar denkbar, daß

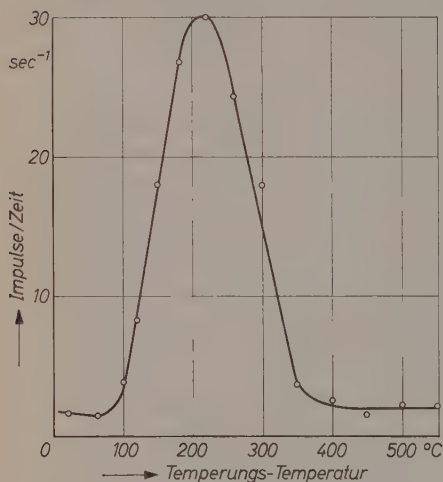


Abb. 7. Emission bei Zimmertemperatur nach Röntgenbestrahlung an Gips nach Temperung

eine Reaktion zu keiner spontanen Emission nach Röntgenbestrahlung führt, während mit Licht große Änderungen angezeigt werden. Bei einem Vergleich der Empfindlichkeit von Methoden für die Untersuchung von chemischen Vorgängen mit der hier vorgelegten ist zu beachten, daß trotz der erreichbaren außerordentlich hohen Empfindlichkeit Schichtdicken in der Größenordnung von 10^{-7} cm ausreichend sein können. In der vorliegenden Arbeit, in der nicht die Untersuchung der Reaktionen im Vordergrund steht, sondern die Methode, ist auf die Erreichung größter Empfindlichkeit kein Wert gelegt.

Das unempfindliche Endprodukt bei der Dissoziation des $MgCO_3$ ist MgO . Dieses läßt sich auch durch thermische Zersetzung des Magnesiumhydroxyd gewinnen. Es wurde daher versucht, auch diese Reaktion mit Exoelektronen zu erfassen. In der Abb. 9 ist das Ergebnis entsprechender Versuche angegeben, wobei ohne Licht gearbeitet wurde. Der Übergang zum Oxyd erfolgt hier schon durch eine Temperung im Bereich von 300 bis 400 °C. Das gleiche Material zeigte aber nach einer Temperung bei noch höheren Temperaturen ein zweites Maximum, und zwar genau an der gleichen Stelle wie das $MgCO_3$, wie ein Vergleich zwischen den Abb. 8 und 9 zeigt. Man muß daraus schließen, daß das Ausgangsmaterial, das zwar als $Mg(OH)_2$

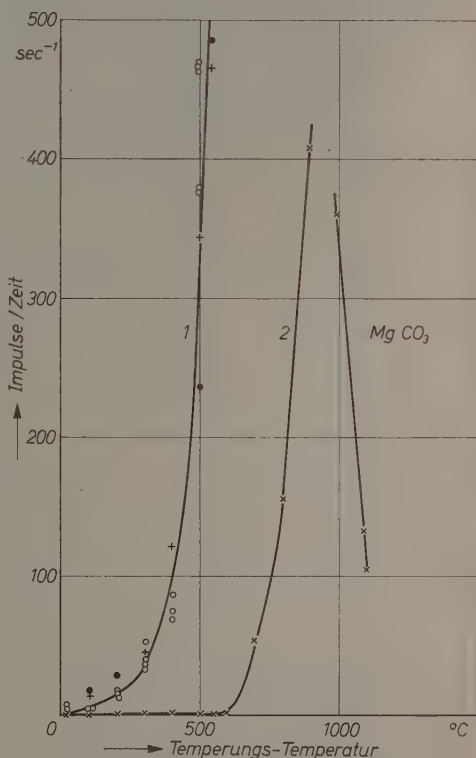


Abb. 8. Emission bei Zimmertemperatur nach Röntgenbestrahlung an Magnesiumcarbonat. 1: Emission mit Licht. 2: Spontane Emission

gearbeitet wurde. Der Übergang zum Oxyd erfolgt hier schon durch eine Temperung im Bereich von 300 bis 400 °C. Das gleiche Material zeigte aber nach einer Temperung bei noch höheren Temperaturen ein zweites Maximum, und zwar genau an der gleichen Stelle wie das $MgCO_3$, wie ein Vergleich zwischen den Abb. 8 und 9 zeigt. Man muß daraus schließen, daß das Ausgangsmaterial, das zwar als $Mg(OH)_2$

reinst angegeben war, oberflächlich teilweise nicht aus dem Hydroxyd, sondern aus dem Carbonat bestand. Paralleluntersuchungen mit DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen zeigten an, daß mit dem ersten Maximum der Übergang vom hexagonalen Gitter des Hydroxyds zum kubischen des Oxyds verbunden ist; das zweite Maximum war aber mit keiner wahrnehmbaren Änderung im Linienbild der Röntgenaufnahme

verbunden. Die erfaßte Carbonatschicht an der Oberfläche des Hydroxyds war demnach so dünn, daß sie bei der Strukturuntersuchung mit Röntgenstrahlen nicht erfaßt werden konnte, obwohl bei den Exoelektronenuntersuchungen außerordentlich unempfindlich gearbeitet wurde. Die Untersuchung von chemischen Reaktionen an der Oberfläche von Festkörpern mit Exoelektronen wird sicher dann besonders am Platze sein, wenn sich die Untersuchung auf extrem dünne Schichten beschränken soll.

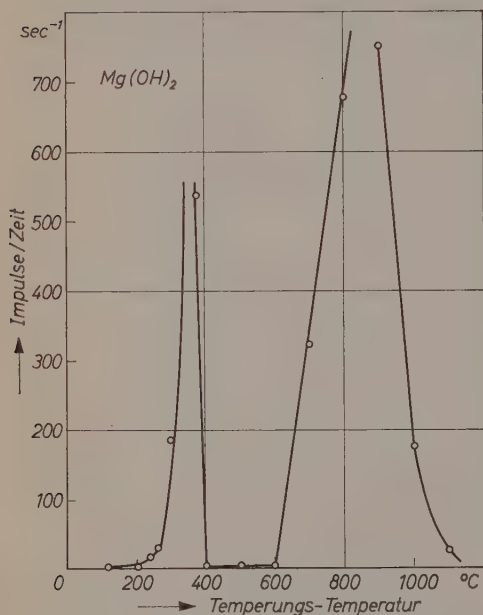


Abb. 9. Emission bei Zimmertemperatur nach Röntgenbestrahlung an Magnesiumhydroxyd nach Temperatur

Der Verlauf einer Dissoziationsreaktion

Bei den bisher wiedergegebenen Untersuchungen wurde an Hand der Exo-

elektronenemission nach Röntgenbestrahlung gezeigt, daß eine Veränderung der Störstellenkonzentration eintritt, wenn chemische Prozesse an der Oberfläche von Festkörpern stattfinden; es wurde also nur das Auftreten der chemischen Reaktionen beobachtet. Solche Messungen können von Nutzen sein, wenn etwa eine Reaktion in einer so dünnen Schicht stattfindet, daß andere Methoden sie nicht erfassen können. Darüber hinaus ist es mit Hilfe der Exoelektronen auch noch möglich, Aufschluß über den Verlauf einer chemischen

Reaktion zu erhalten. Bei diesen Versuchen wird die Probe in gleicher Weise wie bisher getempert. Danach wird aber nicht bei Zimmertemperatur bestrahlt und die Emission gemessen, vielmehr wird die Probe auf möglichst tiefe Temperatur gebracht, im Idealfall auf den absoluten Nullpunkt, bei dieser Temperatur bestrahlt, und danach die Emission in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe bis etwa 400 bis 500 °C gemessen. Die Untersuchung wird dann nach schrittweiser Steigerung der Temperungstemperatur wiederholt. Man erfaßt auf diese Weise nicht nur eine bestimmte Art von Störstellen, für die

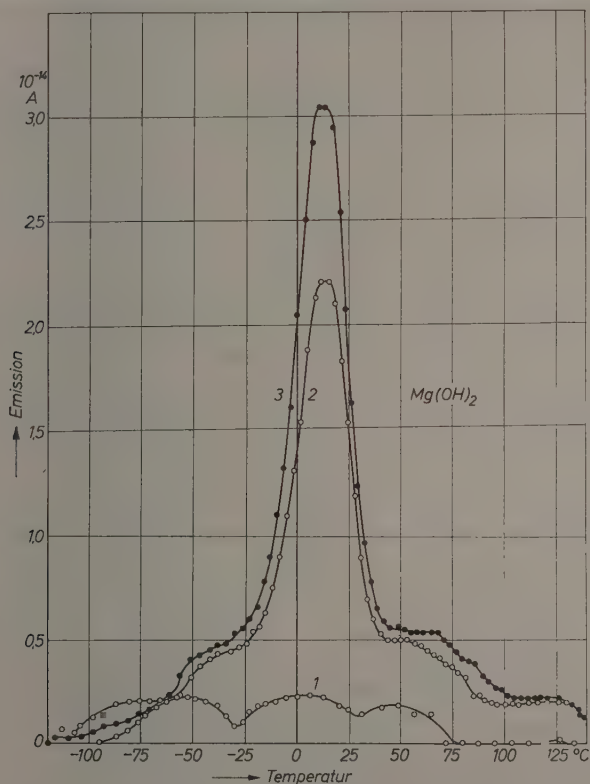


Abb.10. Temperaturabhängigkeit der Emission nach Röntgenbestrahlung bei tiefen Temperaturen an Magnesiumhydroxyd. 1: Temperungstemperatur 110 °C, Röntgenbestrahlung: 6 Minuten, 30 kV=, 4 mA. 2: Temperungstemperatur 360 °C, Röntgenbestrahlung 6 Minuten, 30 kV=, 4 mA. 3: Temperungstemperatur 360 °C, Röntgenbestrahlung 8 Minuten, 30 kV=, 5 mA

zufällig bei Raumtemperatur die Stimulierungsenergie vorliegt, oder eine Summierung über die Haftstellen mit höherer Stimulierungsenergie, wenn mit passendem Licht gearbeitet wird, sondern ein Spektrum aller möglichen Haftstellen. Die bisher entwickelten Geräte gestatten Untersuchungen im Temperaturbereich von 80°K bis etwa 400°K. In der Abb. 10 sind Kurven wiedergegeben, die an $Mg(OH)_2$ nach Temperung aufgenommen wurden. Die Versuche wurden in der in Abb. 2 angedeuteten Apparatur ausgeführt. Die Bestrahlung erfolgte bei der Temperatur der flüssigen Luft. Nach einer Temperung

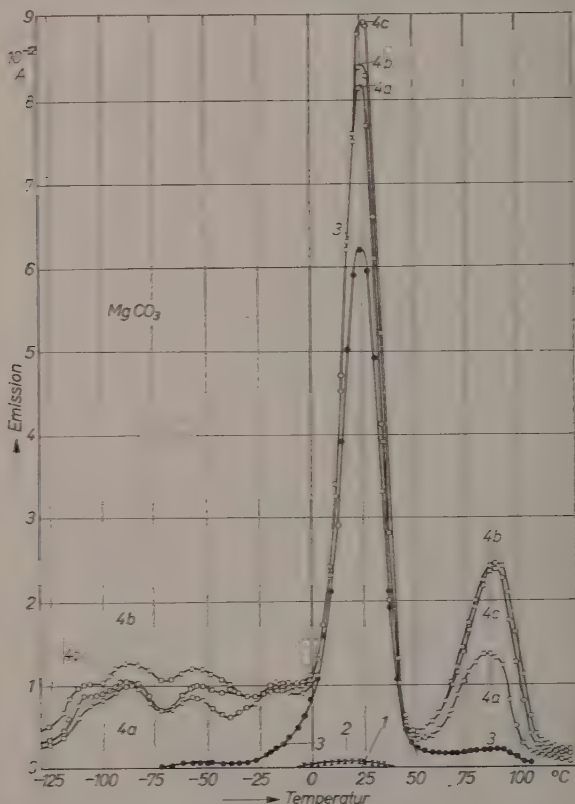


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der Emission nach Röntgenbestrahlung bei tiefen Temperaturen an Magnesiumcarbonat. 1: Temperungstemperatur 110°C. Keine Emission. 2: Temperungstemperatur 600°C. 3: Temperungstemperatur 750°C. 4a, 4b, 4c: Temperungstemperatur 950°C, 1., 2. und 3. Messung

bei 110°C sind gerade Andeutungen für das Auftreten von Maxima zu erkennen, die anzeigen, daß sich Haftstellen bilden. Eine entsprechende Temperung bei 360°C hat diese Maxima voll zur Ausbildung gebracht. Man erkennt, daß der Übergang vom Hydroxyd zum Oxyd eine bestimmte Art von Haftstellen erzeugt, die von Nebenhaftstellen begleitet sind. Der Unterschied in der Höhe der Kurven 2 und 3, bei denen einmal 6 Minuten mit $30\text{ kV} =$ und 4 mA , das andere Mal 8 Minuten mit $30\text{ kV} =$ und 5 mA bestrahlt wurde, zeigt an, daß die Höhe der Emission durch eine intensivere Bestrahlung noch weit größer gemacht werden könnte; die Höhen der Maxima sind noch fast proportional der eingestrahnten Röntgendosis.

Entsprechende Versuche wurden auch mit MgCO_3 gemacht, das bei höheren Temperaturen getempert werden muß. In der Abb. 11 sind Ergebnisse dieser Versuche wiedergegeben. Eine Temperung bei 110°C erzeugt in diesem Falle noch keine Haftstellen, die Kurve fällt mit der Nulllinie zusammen. Erst nach einer Temperung bei 600°C ist das Auftreten von Haftstellen gerade angedeutet, aber schon die Erhöhung der Temperungstemperatur auf 750°C führt zu einer großen Steigerung der Zahl dieser Haftstellen, wobei auch in diesem Falle ein bestimmtes Maximum eine beherrschende Rolle spielt. Eine weitere Steigerung der Temperungstemperatur bringt aber die Nebenmaxima weit mehr als dieses zur Geltung, wie die Kurven 4a bis 4c im Vergleich zu Kurve 3 zeigen. Man erkennt das Entstehen der einzelnen Maxima besser, wenn die Nebenmaxima durch eine logarithmische Darstellung überbetont werden, wie es in Abb. 12 für die Temperungstemperaturen 600 , 750 und 950°C geschehen ist. Wie die Abb. 8 zeigt, führt die Temperung bei 950°C unter den gewählten Versuchsbedingungen zu einem Maximum an Störstellen, eine Überschreitung dieser Temperatur läßt die Störstellenkonzentration wieder absinken. Dieses Verhalten ist auch bei den Versuchen über den Verlauf der Reaktion zu erkennen, wie in der Abb. 13 für die Temperungstemperaturen 950 , 1150 und 1300°C zu sehen ist. Die Kurve 2 der Abb. 8 zeigt ja einen Querschnitt bei Zimmertemperatur durch die Kurven der Abb. 12 und 13. Aus der Abb. 13 ist nun zu entnehmen, daß das Hauptmaximum früher als die Nebenmaxima verschwindet, wobei sie dieses an Höhe sogar überragen. Bei der Temperung des Magnesiumcarbonats entsteht und verschwindet ein Hauptmaximum, das von Nebenmaxima begleitet wird, die später auftreten, aber auch später verschwinden.

Man hat demnach den Eindruck, daß die Dissoziationsreaktion in Stufen vor sich geht, wobei jeder Stufe eine besondere Störstellenart zuzuordnen ist. Mit dieser Deutung wäre auch die auffällige Tatsache vereinbar, daß die Lage der Maxima nicht von der Höhe der Temperungstemperatur beeinflusst wird, obwohl zu Beginn der Reaktion eine andere Substanz vorliegt als am Schluß. Das durch die Abb. 12 und 13 gebotene, an sich eindrucksvolle Bild über den Verlauf der Dissoziationsreaktion hat vorläufig noch den Nachteil, daß die jedem

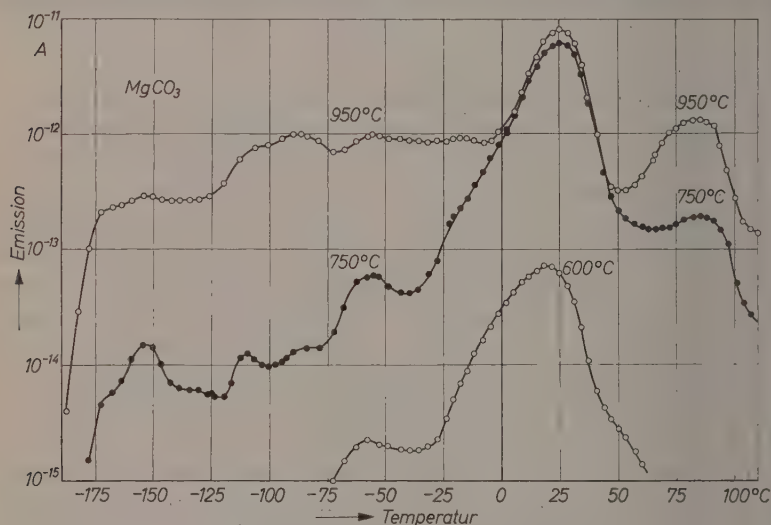


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der Emission nach Röntgenbestrahlung bei tiefen Temperaturen an Magnesiumcarbonat; Temperungstemperaturen 600, 750 und 950°C

Maximum zuzuordnende Haftstelle in ihrem Aufbau noch nicht bekannt ist. Erst die Klärung dieser Frage würde den Ablauf der Reaktion in den einzelnen Schritten aufdecken. Bei allen Untersuchungen mit Hilfe der Exoelektronenemission muß berücksichtigt werden, daß die der Messung zugängliche Oberflächenschicht außerordentlich dünn ist. Dieser Umstand bedeutet zunächst einen großen Vorteil, weil Substanzmengen erfaßt werden, die auf andere Weise kaum wahrgenommen werden können, aber auch einen Nachteil, weil so dünne Oberflächenschichten sehr leicht Störungen ausgesetzt sind. Bei den geschilderten Versuchen, die mehr die Methode als die Aus-

wertung darlegen sollten, muß berücksichtigt werden, daß die Proben bei der Temperung, bei der Abkühlung und der Einbringung in die Hochvakuumapparatur der Luft ausgesetzt waren, so daß Folge-reaktionen nicht ausgeschlossen sind. Eine Apparatur, bei der die ganze Untersuchung in einer Hochvakuumkammer vorgenommen werden kann, ist in Arbeit. Vorversuche haben ergeben, daß zum mindesten ein Teil der Emission auch bei NaCl aus Oberflächenschichten kommt, die mit dem Grundmaterial nicht identisch sind

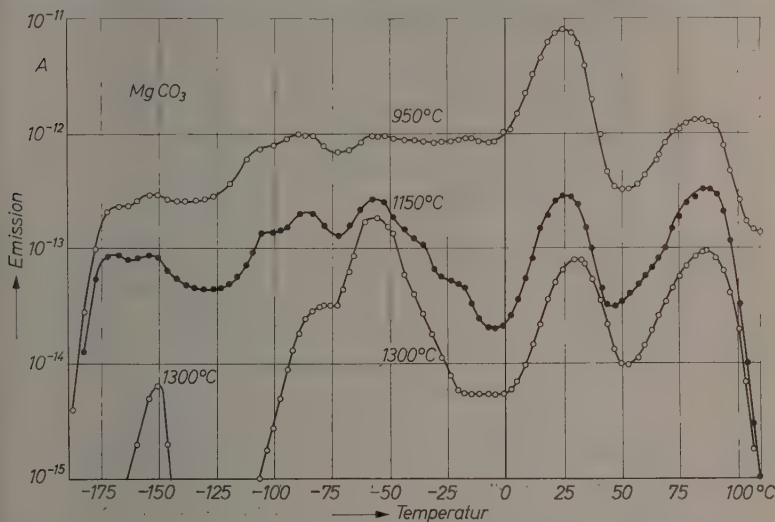


Abb. 13. Gleiche Messung wie für Abb. 12, Temperungstemperaturen 950, 1150 und 1300°C

(siehe auch ¹⁹ und ²⁰)! Versuche, die Art der Haftstellen durch Vergleich mit bekannten Störzentren des massiven Materials zu erfassen, sind daher mit Vorsicht anzustellen. Andererseits besteht Aussicht, die vielfach unbekannten Oberflächenschichten mit Hilfe der Exoelektronenemission der Messung zugänglich zu machen.

Für die großzügige Unterstützung dieser Arbeiten sei auch an dieser Stelle der Research Corporation New York auf das herzlichste gedankt.

²⁰ R. MENOLD, Z. Physik 157 (1960) 499.

²¹ R. SEIDL, Z. Physik 157 (1960) 568.

The Semi-Empirical Treatment of the Regularities in the Activity Coefficients of Strong Electrolytic Solutions

By

MAKOTO MORIYAMA

Electrical Communication Laboratory, Musashino-shi, Tokyo, Japan

With 1 figure

(Received December 30, 1959)

Using the GLUECKAUF'S equation for the activity coefficient γ_{\pm} , two regularities in the activity coefficient are treated quantitatively, and as a result the ratio R of the concentration m_1 , at which γ_{\pm} equals to $\gamma_{\pm 1}$ ($= 1$) again, to that m_{\min} , at which $\gamma_{\pm} = \gamma_{\pm \min}$, is given by

$$R \equiv m_1/m_{\min} = t^{1/3} (1 + \frac{8}{3} t^{-1/3}),$$

approximately, where t is a variable depending on the state of hydrated ion. Further we obtain the equation for the curve $\gamma_{\pm \min} - \sqrt{m_{\min}}$. Choosing an adequate value for R , the agreement with the observed values is rather good in spite of the several drastic approximations, so that the constancy of the ratio R are verified indirectly. Finally the physical meaning of R is discussed.

Introduction

In the preceding paper¹, two regularities in the activity coefficients were pointed out. That is: 1. plotting the minimum values of the stoichiometric mean ionic molal activity coefficient $\gamma_{\pm \min}$ against the square root of the concentration $\sqrt{m_{\min}}$, at which $\gamma_{\pm} = \gamma_{\pm \min}$, the values of $\gamma_{\pm \min}$ belonging to each type of electrolyte are on one curve. 2. representing the higher concentration, at which γ_{\pm} equals to 1 again, by m_1 , the relation " $R = m_1/m_{\min} = 5.5 \pm 1$ " holds irrespective of the type of electrolyte, where m is the concentration in terms of molalities (mols per 1000 g solvent). The purpose of this

¹ M. MORIYAMA, To be published in: Z. physik. Chem. Neue Folge.

paper is to treat them quantitatively using the two-parameter equation proposed by GLUECKAUF². Solving the equations of higher order which must be satisfied at the particular points $\gamma_{\pm\min}$ and $\gamma_{\pm 1}$ approximately and representing the corresponding concentrations m_{\min} and m_1 by the function of the mean distance of closest approach α , the hydration number of electrolyte h and the type of electrolyte, the equations for $\gamma_{\pm\min} - \sqrt{m_{\min}}$ curve and the ratio R are obtained. Selecting a definite value for R so as to agree the theoretical formula for $\gamma_{\pm\min} - \sqrt{m_{\min}}$ curve with the experimental data, the constancy of R are verified indirectly. The physical meaning of R will be discussed with relation to the states of hydrated ions in solution.

Equation for Activity Coefficient

The theory of electrolytic solution at infinite dilution proved greatly successful as a limiting law^{3,4}. At moderate concentration ($0 \sim 0.5$ m), the rigorous theory of the thermodynamic functions of electrolytic solutions have been obtained and the studies along these lines are now in progress⁵. At higher concentrations, it seems, however, that no convincing rigorous theories have been obtained in spite of the various attempts, because of the large deviation from the ideal state of solution at infinite dilution^{2,3,4,6}. Increasing concentration, it is necessary to take account of several factors. However the predominant effect in the problem under consideration will be the hydration effect⁷.

Combining BJERRUMS idea on the hydration with the DEBYE-HÜCKEL treatment of ionic interaction, STOKES and ROBINSON⁴ have proposed an equation to account for the behaviour of the activity

² E. GLUECKAUF, Trans. Faraday Soc. **51** (1955) 1235; *ibid.* **53** (1957) 305. See also R. H. STOKES and R. A. ROBINSON, Trans. Faraday Soc. **53** (1957) 301.

³ H. S. HARNED and B. B. OWEN, "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", Reinhold Publ. Corp. (1950).

⁴ R. A. ROBINSON and R. H. STOKES, "Electrolyte Solutions", Butterworths Sci. Publ. (1955).

⁵ J. E. MAYER, J. chem. Physics **18** (1950) 1426; J. C. POIRIER, *ibid.* **21** (1953) 965, 972; E. HAGA, J. phys. Soc. Japan **8** (1953) 714; E. MEERON, J. chem. Physics **26** (1957) 804; *ibid.* **28** (1958) 630; H. L. FRIEDMAN, Molecular Physics **2** (1959) 23, 190.

⁶ M. EIGEN and E. WICKE, J. phys. Chem. **58** (1954) 702.

⁷ The electrolytes like $MgSO_4$ etc., which dissociate incompletely in solution, have no the second regularity, so that we take no account of the ion association in this paper.

coefficients of electrolytes in concentrated solutions, and the agreement with the observed results is surprisingly good. For our purpose, however, it is not adequate, since it contains the term α_w , the activity of water which are evaluated from the experimental activity coefficients. Therefore we shall start with the GLUECKAUF'S equation² for the concentration dependence of activity coefficients taking account of the entropy contribution in mole-fractional statistics, which is also capable of representing the activity coefficient over a wide range of concentration. That is

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln \gamma_{\pm}^{el} - \frac{h}{v} \ln (1 - \beta h m) + \frac{h-v}{v} \ln [1 - \beta (h-v) m]^8, \quad (1)$$

where $\ln \gamma_{\pm}^{el}$, the contribution from the electrostatic ionic interaction,

$$\ln \gamma_{\pm}^{el} = - \frac{2.303 \cdot 0.509 |z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + 0.329 \cdot \alpha \sqrt{I}} + \frac{\bar{V}_1}{v} \frac{4.606 \cdot 0.509}{3000} I^{3/2} \sigma(\kappa \alpha), \quad (2)$$

and,

h : number of bounded water molecules per electrolyte molecule

v : number of ions into which an electrolyte ionizes

β : $= 0.018 = M/1000$ (M : molecular weight of water)

I : ionic strength

$z_1(z_2)$: valence of the positive (or negative) ion

\bar{V}_1 : partial molar volume of electrolyte

$\sigma(x)$: $= (3/x^3) [1 + x - (1 + x)^{-1} - 2 \cdot \ln (1 + x)]$.

Omitting the second term on the right hand side of Eq. (2), which is negligible at higher concentrations, we regard Eqs. (1) and (2) as the basic equations for the following discussion. To avoid the inconsistency of the concentration unit, we put

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \cong \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2, \quad (3)$$

⁸ Eq. (1) can be obtained also from his another equation based on the volume fractional statistics using the relation $r + h = v$, where r = (apparent molar volume of unhydrated electrolyte)/(partial molar volume of free water). [M. MORIYAMA and T. SUGITA, J. electrochem. Soc. Japan **25** (1957) 617 (in Japanese)]. Moreover, Eq. (1) corresponds to the Stokes-Robinson's equation replaced the empirical term $\ln \alpha_w$ by the theoretical one.

although the use of this approximation is allowable only for dilute concentration⁹.

Consequently we write the final equation for the activity coefficient as,

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A\sqrt{m}}{1 + B\sqrt{m}} - \frac{h}{\nu} \ln (1 - \beta hm) + \frac{h-\nu}{\nu} \ln [1 - \beta (h-\nu)m], \quad (4)$$

where

$$\begin{aligned} A &\equiv 2.303 \cdot 0.509 |z_1 z_2| \sqrt{I/c}, \\ B &\equiv 0.329 \cdot \alpha \sqrt{I/c} \end{aligned} \quad (5)$$

and $|z_1 z_2|$, $\sqrt{I/c}$, A are type-dependent constants, the values of which are given in Table 1.

Table 1

Type of electrolyte	ν	$ z_1 z_2 $	$\sqrt{\frac{I}{c}}$	$ z_1 z_2 \frac{I}{c}$	A	B
1-1	2	1	1	1	1.172	0.329 α
2-1, 1-2	3	2	$\sqrt{3}$	6	4.06	0.57 α
2-2	2	4	2	16	9.376	0.658 α
3-1	4	3	$\sqrt{6}$	18	8.614	0.806 α

Derivation of $\sqrt{m_{\min}}$, $\sqrt{m_1}$ and R

I. In order to determine the relation between α , h and $\sqrt{m_{\min}}$ at the minimum point of $\gamma_{\pm} - \sqrt{m}$ curve, we shall now differentiate Eq. (4)

⁹ For instance, combining the two equations

$$c/m = d/(1 + 0.001 \text{ mM}), \quad [\text{ref. (3), p. 11}]$$

where M is the molecular weight of the solute, d the density of the solution, and Root's equation in which the third term is neglected

$$d \cong d_0 + \frac{(M - d_0 \varphi_v^o)}{1000} c, \quad [\text{ref. (3), p. 250}]$$

where d_0 is the density of the solvent, φ_v^o the partial molar volume of the solute, we obtain the relation

$$\sqrt{c} \cong \sqrt{m} (1 - 0.0005 \varphi_v^o m)$$

approximately, but this correction will hardly affect our results derived by the approximate treatment of present article.

with respect to \sqrt{m} and equate $(\partial\gamma_{\pm}/\partial\sqrt{m})|_{\sqrt{m}=x}$ to zero, where $\sqrt{m_{\min}} \equiv x$. We find

$$(\partial \ln \gamma_{\pm} / \partial \sqrt{m})|_{\sqrt{m}=x} = (1/\gamma_{\pm \min}) (\partial \gamma_{\pm} / \partial \sqrt{m})|_{\sqrt{m}=x},$$

consequently,

$$\left. \frac{\partial \gamma_{\pm}}{\partial \sqrt{m}} \right|_{\sqrt{m}=x} = \gamma_{\pm \min} \left[-\frac{A}{(1+Bx)^2} + \frac{2\beta x \{ (2h-\nu) - \beta h(h-\nu)x^2 \}}{(1-\beta h x^2) \{ 1 - \beta (h-\nu)x^2 \}} \right] = 0, \quad (6)$$

where $\gamma_{\pm \min} \neq 0$. It is impossible to obtain the roots of Eq. (6) analytically, because it is the equation of the fifth degree of the concentration x . Neglecting the higher order terms, one obtains

$$-\frac{A}{(1+Bx)^2} + \frac{2\beta(2h-\nu)x}{1-\beta(2h-\nu)x^2} = 0, \quad (7)$$

where the condition $1 - \beta(2h-\nu)x^2 > 0$ must be satisfied to have a minimum value. This approximation is relatively good in the concentration range in which the values of m_{\min} are in question. Using the CARDANS method and taking account of the order of magnitude of each term, the root of the cubic equation (7) is given by

$$x = (1/2B) [t^{1/3} + (Z_1/t^{1/3}) - Z_2] \quad (8)$$

approximately, where

$$\begin{aligned} t &\equiv 4AB/\beta(2h-\nu) \\ Z_1 &\equiv Z_2^2 - (4/3) \\ Z_2 &\equiv (A + 4B)/3B. \end{aligned} \quad (9)$$

Here t may be regarded as an important quantity to characterize the state of hydrated ion. The physical significance of it will be discussed later. From (8) we have

$$\beta(2h-\nu) = 4AB/[(2Bx + Z_2)(1+E)/2]^3, \quad (10)$$

where

$$E \equiv [1 - 4Z_1/(2Bx + Z_2)^2]^{1/3}.$$

From Eq. (4) we find the equation for $\ln \gamma_{\pm \min}$,

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm \min} &= (\ln \gamma_{\pm})|_{\sqrt{m}=x} \\ &\cong -\frac{Ax}{1+Bx} + \ln [1 + \beta(2h-\nu)x^2]. \end{aligned}$$

This equation is rearranged to the form

$$\gamma_{\pm\min} = \exp\left(-\frac{A x}{1 + B x}\right) \cdot [1 + \beta (2h - \nu) x^2]. \quad (11)$$

Substituting the expression (10) in the above equation, one obtains

$$\gamma_{\pm\min} = \exp\left(-\frac{A x}{1 + B x}\right) \cdot \left[1 + \frac{32 A B x^2}{\left\{\left(1 + \sqrt{1 - \frac{4 Z_1}{(2 B x + Z_2)^2}}\right) (2 B x + Z_2)\right\}^3}\right], \quad (12)$$

where $4Z_1/(2Bx + Z_2)^2 \leq 1$. It should be noted that Eq. (12) is a one-parameter equation, since Eq. (4) contains two parameters, α and h . Therefore if we want to plot $\gamma_{\pm\min}$ against $\sqrt{m_{\min}}$ using Eq. (12), it is necessary, for instance, to assume a mean value of α , $\bar{\alpha}$, for each type of electrolyte and choose its value so as to obtain a best agreement between the data and Eq. (12).

II. Now, we proceed to obtain the relation between α , h and $\sqrt{m_1}$ at a point, at which γ_{\pm} reaches again the value 1. If $\sqrt{m_1} \equiv y$, from Eq. (4) using the relation

$$(\ln \gamma_{\pm}) / \sqrt{m} = y = \ln 1 = 0,$$

we have

$$-\frac{A y}{1 + B y} - \frac{h}{\nu} \ln (1 - \beta h y^2) + \frac{h - \nu}{\nu} \ln [1 - \beta (h - \nu) y^2] = 0. \quad (13)$$

Neglecting the higher order terms again, this can be linearized to

$$A/(1 + B y) = \beta (2h - \nu) y. \quad (14)$$

The approximation used here is somewhat rough, since the values of m_1 are usually in higher concentration range. The root of Eq. (14) is given by

$$y = (1/2 B) (t^{1/2} - 1). \quad (15)$$

Combination of this equation with Eq. (8) leads to

$$\begin{aligned} R \equiv m_1/m_{\min} &= (y/x)^2 \\ &= t^{1/2} \left[\frac{1 - (1/t^{1/2})}{1 + (Z_1/t^{3/2}) - (Z_2/t^{1/2})} \right]^2, \\ \text{or} \\ &= t^{1/2} \left[\frac{1 - (1/t^{1/2})}{1 + (s^2 + 8s + 4)/9 t^{2/2} - (s + 4)/3 t^{1/2}} \right]^2, \end{aligned} \quad (16)$$

where $s \equiv A/B$. Taking account of the order of magnitude of each term on the right hand side of above expression, we have

$$R \cong t^{1/2} \left(1 + \frac{8}{3} t^{-1/2} \right), \quad (17)$$

as a first approximation. Eq. (16) is a relation between the values of α , h and the type of electrolyte which must be satisfied by all electrolytes belonging to group I and many of those belonging to group II¹⁰. For a specified type of electrolyte, however, R is a function of α and h only. On the other hand we may regard R as a function of t and s , and further the approximate expression (17) as that of t only.

Comparison with Experiments and Discussion

If Eq. (4) were one-parameter equation, we could obtain the ratio R including one parameter. But, since Eq. (4) is a two-parameter equation in this case, it is necessary to use the experimental values of α and the associated values of h of all electrolytes to obtain the value of R . Unfortunately the data on the parameters α , h of each electrolyte are insufficient.

Conversely if we recognize Eq. (16) as a relation between α , h and type of electrolyte putting R equal to a definite value, we can find the relation between α and h , and regard in principle Eq. (12) as an equation containing no parameter with use of Eq. (10). For practical purpose, to obtain a simple relation between α and h from (16), however, is not easy, because the equation of higher order must be solved. Henceforth Eq. (17) as a first approximation will be used.

We shall examine the constancy of R by the following process. When we use the approximate formula (17), Eqs. (8) and (9) can be written in the form

$$x = (1/2 B) [t^{1/2} - (4/3)] \quad (18)$$

and

$$y = (1/2 B) t^{1/2} \quad (19)$$

respectively. From Eqs. (9) and (17) we have

$$\beta (2h - \nu) = 4AB / \left(R - \frac{8}{3} \right)^2. \quad (20)$$

¹⁰ The electrolytes, of which the values of activity coefficients pass through $\gamma_{\pm \min}$ and exceed $\gamma_{\pm 1}$ with concentration, belong in group I, and the electrolytes, of which those pass through $\gamma_{\pm \min}$, but do not exceed $\gamma_{\pm 1}$, belong in group II. See also ref. (1).

From Eqs. (18) and (17),

$$Bx = (R - 4)/2. \quad (21)$$

Inserting Eq. (21) into (20), we find

$$\beta (2h - \nu) = \frac{2A(R-4)}{\left(R - \frac{8}{3}\right)^3} \cdot \frac{1}{x}. \quad (22)$$

Substituting Eqs. (21) and (22) into (11), one obtains

$$\gamma_{\pm \min} = \exp \left[- \frac{Ax}{1 + (1/2)(R-4)} \right] \cdot \left[1 + \frac{2A(R-4)}{\left(R - \frac{8}{3}\right)^3} x \right]. \quad (23)$$

This expression indicates that two regularities are closely interrelated. Here we choose a definite value for R so as to obtain the best agreement between the data and Eq. (23). If we put R equal to 7.666, Eq. (23) reduces to the following remarkable simple equation that contains a constant A depending on the type of electrolyte, that is,

$$\gamma_{\pm \min} = \exp \left(- \frac{Ax}{2.833} \right) (1 + 0.0587 Ax) \quad \text{for } R = 7.666. \quad (24)$$

The required larger value of $R = 7.666$ than the experimental mean one $(4.5 + 6.5)/2 = 5.5$ will be due to the approximation (17), or rather the linearization to obtain Eq. (14). The behaviours of Eq. (24) for four types of electrolyte are illustrated and compared with the observed data in Fig. 1. The disparities between the calculated curves and the experimental ones in Fig. 1 seem to be due to the use of several approximations. Taking account of the above stated situation, however, the agreement with the observed results is rather good. Therefore it will be recognized that the second regularity will hold and that two regularities are closely interrelated. It will be emphasized that without using the values of α and h *explicitly*, we have derived Eq. (24), which can reproduce the experimental data approximately.

Let us now consider the physical meaning of the constancy of R , consequently that of t . As two factors, A and B , can be written as follows in the full form

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2kT} \left(\frac{8\pi N}{1000kT} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{D} \right)^{3/2} |z_1 z_2| \sqrt{\frac{I}{c}} \\ B &= \left(\frac{8\pi N}{1000kT} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{D} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{I}{c}} \alpha \end{aligned} \quad (25)$$

therefore, we find

$$t = \frac{4 A B}{\beta (2h - v)} = G \frac{\left(\frac{e^2}{D}\right)^2 |z_1 z_2| \frac{I}{c} \alpha}{30 \left(h - \frac{v}{2}\right)} = G \frac{\left(\frac{qe^2}{D}\right)^2 \alpha}{30 \left(h - \frac{v}{2}\right)}, \quad (26)$$

where

$$G = 40 \pi N / 3 (kT)^2 \quad (27)$$

$$q^2 = |z_1 z_2| \frac{I}{c} = |z_1 z_2| \frac{1}{2} \sum_i z_i^2.$$

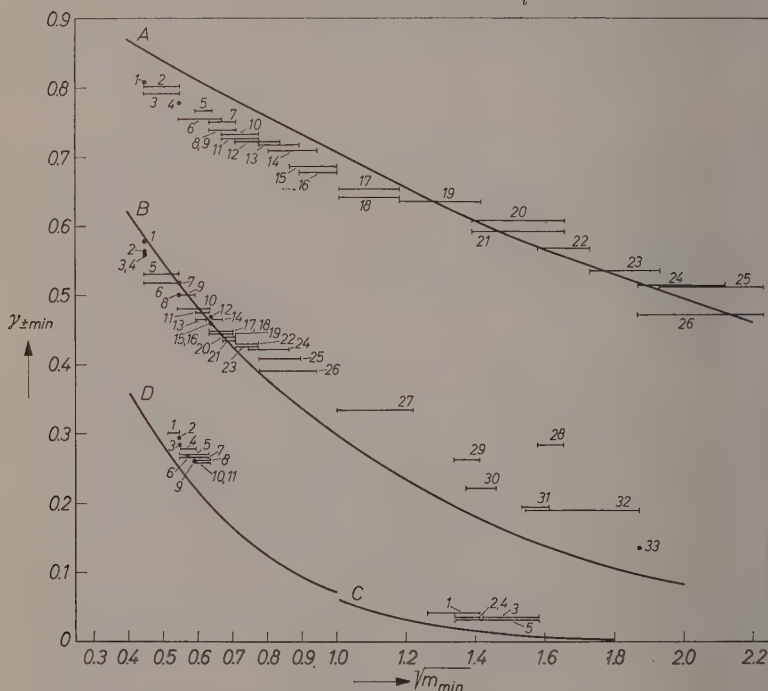


Fig. 1. Plots of $\gamma_{\pm \min}$ against $\sqrt{m_{\min}}$ at 25°C. — —, Eq. (24). A(1—1): 1 HJ , 2 LiJ , 3 $LiClO_4$, 4 HBr , 5 $HClO_4$, 6 HCl , 7 $LiBr$, 8 $CsOH$, 9 $LiCl$, 10 KOH , 11 $LiNO_3$, 12 NaJ , 13 HNO_3 , 14 $NaCNS$, 15 $NaBr$, 16 $NaOH$, 17 $NaCl$, 18 KF , 19 KJ , 20 $NaClO_4$, 21 KBr , 22 KCl , 23 $RbCl$, 24 RbJ , 25 $RbBr$, 26 $CsCl$. B(2—1, 1—2): 1 $Mg(ClO_4)_2$, 2 $Zn(ClO_4)_2$, 3 ZnJ_2 , 4 MgJ_2 , 5 CaJ_2 , 6 $MgBr_2$, 7 SrJ_2 , 8 BaJ_2 , 9 $ZnBr_2$, 10 $CaBr_2$, 11 $MgCl_2$, 12 $Zn(NO_3)_2$, 13 $Mg(NO_3)_2$, 14 $SrBr_2$, 15 $NiCl_2$, 16 $CoCl_2$, 17 $CaCl_2$, 18 $FeCl_2$, 19 $Co(NO_3)_2$, 20 $MnCl_2$, 21 $BaBr_2$, 22 $SrCl_2$, 23 $Cu(NO_3)_2$, 24 $Cd(NO_3)_2$, 25 $CuCl_2$, 26 $BaCl_2$, 27 $Ca(NO_3)_2$, 28 $ZnCl_2$, 29 Li_2SO_4 , 30 Na_2CrO_4 , 31 $Na_2S_2O_3$, 32 K_2CrO_4 , 33 Na_2SO_4 . C(2—2): 1 $MgSO_4$, 2 $ZnSO_4$, 3 $MnSO_4$, 4 $NiSO_4$, 5 $CdSO_4$. D(3—1): 1 $AlCl_3$, 2 $CrCl_3$, 3 $ScCl_3$, 4 $Cr(NO_3)_3$, 5 $EuCl_3$, 6 YCl_3 , 7 $SmCl_3$, 8 $LaCl_3$, 9 $CeCl_3$, 10 $NdCl_3$, 11 $PrCl_3$.

It is interesting to consider a factor $\beta (2h - \nu)$ from a dimensional point of view. From Eqs. (27) and (26), $[G] = [\text{erg}]^{-2}$, and $[(qe^2/D)^2\alpha] = [\text{erg}]^2 [L]^3$, so that $[4AB] = [L]^3$, and in like manner $[A/B] = [s] = [0]$. R , the ratio of two particular concentrations, and s are dimensionless quantities, so that t is dimensionless from the formula (16). Consequently, we find

$$[\beta (2h - \nu)] = [L]^3.$$

Since $30 (\text{\AA})^3$ indicates the effective volume of a water molecule in liquid water at 25°C^4 , $30 \left(h - \frac{\nu}{2}\right)$ will correspond to the volume of hydrated water molecules belonging to a molecule of electrolyte, somewhat affected by the type of electrolyte. So that we may assume that

$$30 \left(h - \frac{\nu}{2}\right) = (b\alpha)^3, \quad (28)$$

where $1 > b > 0$, then obtain from Eq. (26)

$$t = G \left(\frac{q e^2}{b^{3/2} D \alpha} \right)^2 = GE^2, \quad (29)$$

where

$$E \equiv \frac{q e^2}{b^{3/2} D \alpha}. \quad (30)$$

This will mean that t is proportional to the square of a kind of mutual electrical potential energy between the two ions bearing $(q^{1/2}/b^{3/4}) \cdot e$ charges which are separated by a distance α in a medium of dielectric constant D . The magnitude of this charge will be attributed to the ionic interaction and the effect of hydration.

With use of Eqs. (17) and (29), the ratio R becomes

$$R = (GE^2)^{1/3} \left[1 + \frac{8}{3} (GE^2)^{-1/3} \right],$$

where G is a function of temperature only, therefore R is a function of E only at constant temperature. Accordingly the regularity " $R = 5.5 \pm 1$ " may be attributed approximately to the fact that the situation of E being nearly constant occurs in every electrolytic solution irrespective of its type of electrolyte.

Putting R equal to 7.666, we can estimate the order of magnitude of E from Eqs. (17), (29) and (30), that is

$$E = \sqrt{t/G} = 0.916 \cdot 10^{-13} \text{ erg for } R = 7.666.$$

On the other hand, for instance,

$$(e^2/Dr)_{r=4\text{ \AA}} = 0.734 \cdot 10^{-13} \text{ erg},$$

so that we find

$$E/(e^2/4D) \cong 1.25.$$

From this result, it will be seen that E is *in the same order* with that of 1—1 type electrolyte, for all electrolytic solutions in question in this article. In other words, this may be the reflection of the fact that

$$(q/b^{3/2} \alpha) \cong 0.31,$$

irrespective of the type of electrolyte.

We have discussed the regularities on the basis of the semi-empirical equation for the activity coefficient and concluded that the regularities will be due to the fact that a kind of electrical potential energy between two hydrated ions of opposite sign, Eq. (30), which has the same order with that of 1—1 type electrolyte, is nearly constant for each solution of many electrolytes belonging to groups I and II^{1,10}. In order to obtain more clear-cut and quantitative interpretation it will be desirable to start with a more rigorous theory.

Über Ionendipole und BJERRUMSche Ionenpaare

Optische Untersuchungen an Lösungen der Erdalkalipikrate in Methanol

Von

G. KORTÜM und K. ANDRUSSOW*

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 8. März 1960)

Die Abweichungen von den DEBYE-HÜCKEL-ONSAGERSchen Gesetzen in Lösungsmitteln mittlerer und kleiner DK lassen sich mit Hilfe der BJERRUMSchen Assoziationstheorie, z. B. durch Messungen der Leitfähigkeit oder des WIEN-Effekts, qualitativ und in günstigen Fällen auch quantitativ deuten. Die BJERRUMSchen Paare solvatisierter Ionen lassen sich jedoch optisch nicht beobachten, da die COULOMB-Wechselwirkung nicht ausreicht, das Absorptionsspektrum gegenüber dem der freien Ionen zu ändern. Aus der beobachteten Konzentrationsabhängigkeit der Spektren der Erdalkalipikrate in hochverdünnten Methanollösungen muß man daher schließen, daß diese Ionenpaare unter teilweiser Abstreifung der Solvathülle in Ionendipole mit unmittelbarem Kontakt (ohne Zwischenlagerung von Solvatmolekeln) übergehen können. Aus diesem Grund ist zwischen dem thermodynamisch definierten Gesamtassoziat, das durch das Massenwirkungsgesetz beherrscht wird, und den optisch erkennbaren Ionendipolen zu unterscheiden, die einen Teil des Assoziats bilden. Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Gesamtassoziation läßt sich aus den optischen Messungen unter Benutzung der BJERRUMSchen Theorie zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für die Erdalkalipikrate ermitteln. Sie sind um etwa eine Zehnerpotenz kleiner als die der entsprechenden Perchlorate (berechnet nach BJERRUM als Dissoziationskonstante des Assoziats). Der Vergleich mit der nach der BJERRUMSchen Theorie unter Benutzung eines plausiblen mittleren Ionendurchmessers a berechneten Gleichgewichtskonstanten liefert ferner die Möglichkeit, aus den meßtechnisch zugänglichen Spektren des Gesamtassoziat die Spektren der darin enthaltenen Ionendipole zu ermitteln. Die Eigenschaften dieser Spektren werden im einzelnen diskutiert.

Problemstellung

Während für genügend verdünnte wässrige Lösungen der meisten 1,1-wertigen Salze die DEBYE-HÜCKELschen Grenzgesetze bzw. ihre Erweiterung unter Berücksichtigung des sogenannten „mittleren

* Auszug aus der Dissertation von K. ANDRUSSOW, Tübingen 1958.

Ionendurchmessers“ a^1 als experimentell gesichert angesehen werden können, beobachtet man bei Salzen höheren Wertigkeitstyps bereits in Wasser, bei praktisch sämtlichen Salzen in Lösungsmitteln niedrigerer DK im gleichen ionalen Konzentrationsbereich Abweichungen von diesen Gesetzen, die gewöhnlich mit Hilfe der BJERRUMSchen Assoziationstheorie² gedeutet werden und in manchen Fällen auch quantitativ wiedergegeben werden können³.

Nach BJERRUM bilden solvatisierte Ionen entgegengesetzter Ladung, deren Abstand einen gewissen, von den DK abhängigen Wert q unterschreitet, ein assoziiertes Ionenpaar, das durch COULOMBSche Kräfte zusammengehalten wird und bei Ionen gleicher Ladungszahl vollständig, bei Ionen verschiedener Ladungszahl teilweise für die eintrionische Wechselwirkung ausscheidet. Solche BJERRUMSchen *Ionenpaare* lassen sich mit verschiedenen Methoden nachweisen (Leitfähigkeit, Löslichkeit, Diffusionsgeschwindigkeit, WIEN-Effekt), sie können jedoch mit optischen Methoden nicht bemerkt werden, da die COULOMB-Wechselwirkung nicht ausreicht, um das Absorptionsspektrum gegenüber dem der freien solvatisierten Ionen merklich zu ändern⁴. Dagegen tritt bei unmittelbarem Kontakt der *unsolvatisierten* Ionen eine starke wechselseitige Polarisierung ein, so daß alle Übergänge zwischen deformierten Ionenpaaren und kovalent gebundenen Molekeln möglich sind, was sich optisch dadurch bemerkbar macht, daß die Absorptionsspektren verschieden konzentrierter Salzlösungen sich in einem oder mehreren isosbestischen Punkten schneiden. Derartige Ionenpaare wollen wir zur Unterscheidung von den BJERRUMSchen

¹ a hat für 1,1 wertige Ionen in Wasser die Größenordnung von 4 bis 5 Å, woraus folgt, daß es sich um Minimalabstände hydratisierter Ionen handelt.

² N. BJERRUM, Kgl. danske Vidensk. math.-fysiske Medd. (7) 9 (1926).

³ Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen bei R. A. ROBINSON und R. H. STOKES, *Electrolyte solutions*, London 1955, Kap. 14 bzw. G. KORTÜM, Lehrbuch d. Elektrochemie, 2. Aufl. 1957, Kap. VI. Die quantitative Auswertung der BJERRUMSchen Theorie hat in neuerer Zeit mehrfach Kritik erfahren [vgl. J. T. DENISON und J. B. RAMSEY, *J. Amer. chem. Soc.* 77 (1955) 2615; W. R. GILKERSON, *J. chem. Physics* 25 (1956) 1199]. Insbesondere wird ihr zum Vorwurf gemacht, daß der Existenzbereich der assoziierten Ionenpaare auf einen willkürlich gewählten Abstand q beschränkt wird. Es läßt sich jedoch zeigen, daß die auf thermodynamischem Wege gewonnene neue Beziehung zwischen Assoziationskonstante, DK und mittlerem Ionendurchmesser bei kleinen DK -Werten in die BJERRUMSche Funktion übergeht (vgl. dazu R. M. FUOSS und F. ACCASCINA, *Electrolytic Conductance*, New York 1959).

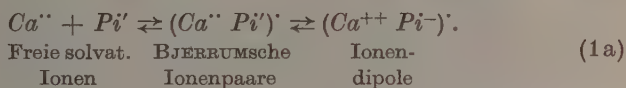
⁴ Vgl. dazu G. KORTÜM, *Z. physik. Chem.*, Abt. B 30 (1935) 317; 33 (1936) 243.

Ionenpaaren als *Ionendipole* bezeichnen. Sie ließen sich z. B. in konzentrierten wässrigen Alkali- und Erdalkalinitratlösungen⁵, in Lösungsmitteln niedriger *DK* schon bei kleinsten Konzentrationen beobachten⁶.

Das Assoziationsgleichgewicht des im folgenden untersuchten Calciumpikrats



läßt sich auf Grund dieser Definitionen folgendermaßen formulieren



Das *Gesamtassoziat* $(Ca Pi)_{Ass}$ besteht also zum Teil aus BJERRUMSchen Ionenpaaren $(Ca^{++} Pi^-)'$, zum Teil aus Ionendipolen $(Ca^{++} Pi^-)$. Das links stehende Gleichgewicht läßt sich optisch nicht erfassen, da BJERRUMSche Ionenpaare und freie Ionen sich optisch nicht unterscheiden. Das rechtsstehende Gleichgewicht, bei dem es sich um eine Art innerer Umwandlung⁷ handelt, ist in genügend verdünnten Lösungen, in denen z. B. noch keine merkliche Bildung von Tripelionen $(Ca^{++} Pi_2^-)$ eintritt, konzentrationsunabhängig. Das Verhältnis

$$\frac{c_{(Ca^{++} Pi^-)'}}{c_{(Ca^{++} Pi^-)}} = k \quad (2)$$

läßt sich deshalb aus den bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommenen Spektren ebenfalls nicht ermitteln. Um die konzentrationsabhängigen Spektren auswerten zu können, muß man vielmehr zwei verschiedene Gleichgewichtskonstanten nach dem Schema (1a) formulieren:

Entweder man behandelt BJERRUMSche Ionenpaare und Ionendipole gemeinsam als Gesamtassoziat, so daß

$$c_{Ass} = c_{(Ca^{++} Pi^-)' } + c_{(Ca^{++} Pi^-)} = (1 + k) c_{(Ca^{++} Pi^-)} \quad (3)$$

Dann lautet die thermodynamische Gleichgewichtskonstante des Gesamtassoziates

$$K_{a_{Ass}} = \frac{c_{Ca^{++}} \cdot c_{Pi'}}{c_{(Ca^{++} Pi^-)' } + c_{(Ca^{++} Pi^-)}} \cdot \frac{f_{\pm}^2}{f_{Ass}} \quad (4)$$

⁵ G. KORTÜM, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50 (1944) 144.

⁶ H. v. HALBAN und M. LITMANOWITSCH, Helv. chim. Acta 26 (1943) 771.

⁷ Die BJERRUMSchen Ionenpaare können als eine Art thermisch angeregter Ionendipole aufgefaßt werden, wobei die Umwandlung innerhalb des BJERRUMSchen Grenzabstandes *q* stattfindet.

Oder man rechnet die BJERRUMSchen Ionenpaare zu den freien Ionen, so daß

$$K_{a_{Dip}} = \frac{(c_{Ca^{++}} + c_{(Ca^{++}Pi^{-})}) (c_{Pi'} + c_{(Ca^{++}Pi^{-})})}{c_{(Ca^{++}Pi^{-})}} \frac{g_{\pm}^2}{g_{Dip}}. \quad (5)$$

Aus (2), (4) und (5) folgt

$$\begin{aligned} \frac{K_{a_{Dip}}}{K_{a_{Ass}}} &= (1+k) \left(1 + \frac{c_{(Ca^{++}Pi^{-})}}{c_{Ca^{++}}} \right) \left(1 + \frac{c_{(Ca^{++}Pi^{-})}}{c_{Pi'}} \right) \frac{g_{\pm}^2 f_{Ass}}{f_{\pm}^2 g_{Dip}} \\ &= (1+k) \left(1 + k \frac{c_{(Ca^{++}Pi^{-})}}{c_{Ca^{++}}} \right) \left(1 + k \frac{c_{(Ca^{++}Pi^{-})}}{c_{Pi'}} \right) \frac{g_{\pm}^2 f_{Ass}}{f_{\pm}^2 g_{Dip}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Beim Grenzübergang zu unendlicher Verdünnung gilt für die Aktivitätskoeffizienten definitionsgemäß

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{f_{\pm}^2}{f_{Ass}} = 1; \quad \lim_{c \rightarrow 0} \frac{g_{\pm}^2}{g_{Dip}} = 1. \quad (7)$$

Ferner

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{c_{(Ca^{++}Pi^{-})}}{c_{Ca^{++}}} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{c_{(Ca^{++}Pi^{-})}}{c_{Pi'}} = 0, \quad (8)$$

da die Konzentration des Ionendipols mit höherer Ordnung verschwindet als die der freien Ionen. Daraus folgt, daß

$$\frac{K_{a_{Dip}}}{K_{a_{Ass}}} = 1 + k. \quad (9)$$

Aus (6) und (9) erhält man schließlich eine Beziehung zwischen den oben definierten Aktivitätskoeffizienten:

$$\frac{f_{\pm}^2}{f_{Ass}} = \frac{g_{\pm}^2}{g_{Dip}} \left(1 + k \frac{c_{(Ca^{++}Pi^{-})}}{c_{Ca^{++}}} \right) \left(1 + k \frac{c_{(Ca^{++}Pi^{-})}}{c_{Pi'}} \right). \quad (10)$$

In diese geht also ebenfalls die Gleichgewichtskonstante k der erwähnten Umwandlung von BJERRUMSchen Ionenpaaren in Ionendipole ein.

Entsprechend den durch (4) und (5) definierten Gleichgewichtskonstanten lassen sich auch zwei Assoziationsgrade unterscheiden:

$$\gamma = \frac{c_{(Ca^{++}Pi^{-})}}{c_{0Pi'}} \quad (11)$$

stellt den *Dipolassoziationsgrad*,

$$\beta = \frac{c_{(Ca^{++}Pi^{-})} + c_{(Ca^{++}Pi^{-})}}{c_{0Pi'}} \quad (12)$$

den Gesamtassoziationsgrad dar. Unter der Annahme, daß die Ca^{++} in dem benutzten Spektralbereich nicht absorbieren, läßt sich demnach die Extinktion einer Lösung der Schichtdicke s bei gegebener Wellenzahl $\tilde{\nu}$

$$E = s [c_{P_i'} \epsilon_{P_i'} + c_{(Ca^{++} P_i')} \epsilon_{P_i'} + c_{(Ca^{++} P_i^-)} \epsilon_{Dip}] \quad (13)$$

auf zwei verschiedene Weisen formulieren: Unter Zusammenfassung der beiden ersten Glieder wird

$$E = s c_{0P_i'} [(1 - \gamma) \epsilon_{P_i'} + \gamma \epsilon_{Dip}], \quad (14)$$

unter Zusammenfassung der beiden letzten Glieder

$$E = s c_{0P_i'} [(1 - \beta) \epsilon_{P_i'} + \beta \epsilon_{Ass}]. \quad (15)$$

Mittels (14) und (15) ist ϵ_{Ass} definiert durch

$$\epsilon_{Ass} = \left(1 - \frac{\gamma}{\beta}\right) \epsilon_{P_i'} + \frac{\gamma}{\beta} \epsilon_{Dip}, \quad (16)$$

was sich mittels (2), (11) und (12) leicht umformen läßt in

$$\epsilon_{Ass} = \frac{k}{1+k} \epsilon_{P_i'} + \frac{1}{1+k} \epsilon_{Dip}. \quad (16a)$$

Der Extinktionskoeffizient des Gesamtassoziates enthält also die (voneinander verschiedenen) Extinktionskoeffizienten des freien Pikrations und des Ionendipols und ist ebenso wie diese konzentrationsunabhängig.

Von den beiden durch (4) und (5) definierten Gleichgewichtskonstanten läßt sich nur K_{Ass} aus experimentellen Daten ermitteln, denn nur die f -Koeffizienten sind mittels der BJERRUMSchen Erweiterung der DEBYE-HÜCKEL-Theorie berechenbar, während zur Berechnung der g -Koeffizienten in (5) offenbar zusätzliche theoretische Vorstellungen notwendig sind, die implicit auch k enthalten und deshalb Funktionen ergeben, die nicht mehr allein von der Wurzel aus der Ionenstärke abhängig sind. Wir werden deshalb im folgenden Teil stets den übergeordneten Begriff „Gesamtassoziat“ verwenden.

Die Konstante K_{Ass} kann quantitativ nur in solchen Lösungen ermittelt werden, in denen die freien Ionen und das Gesamtassoziat in vergleichbaren Mengen vorliegen in einem Konzentrationsbereich, der einerseits meßtechnisch gut erfaßt werden kann, andererseits aber noch die Anwendung der Elektrolyththeorie verdünnter Lösungen gestattet. Geeignet hierzu erschienen Lösungen der Erdalkalipikrate im Methanol,

da in diesen schon bei Konzentrationen unterhalb 10^{-3} Mol/l starke, auf Assoziation beruhende Veränderungen der Absorptionsspektren zu erkennen sind. Ein einheitliches Lösungsmittel war auch deshalb vorzuziehen, da in Mischlösungsmitteln wie etwa Wasser—Dioxan ähnlicher *DK* störende Effekte der auswählenden Solvation der Ionen auftreten⁸.

Experimentelles

Methanol wurde über eine Füllkörperkolonne rektifiziert und mit Magnesiumspänen in einer Umlaufapparatur getrocknet, aus der es direkt zur Herstellung der Lösungen entnommen wurde.

Pikrinsäure (Merck) wurde mehrmals aus Wasser und Methanol umkristallisiert und bei 110°C getrocknet. Natriumpikrat und Calciumpikrat wurden aus Pikrinsäure und den Karbonaten hergestellt, aus Methanol umkristallisiert und jeweils vor ihrer Verwendung in der Trockenpistole unter Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet. Die als Zusatzsalze verwendeten Alkali- und Erdalkaliperchlorate wurden aus 40%iger Perchlorsäure und den Karbonaten hergestellt, teils aus Wasser, teils aus Methanol umkristallisiert und ebenso jeweils vor ihrer Verwendung bei langsam auf 100°C gesteigerter Temperatur über P_2O_5 im Hochvakuum getrocknet. Die Konzentration der durch Einwaage hergestellten Stammlösungen der Erdalkaliperchlorate wurde durch Titration mit 0,01 n Komplexon-III-Lösung und Eriochromschwarz als Indikator bei $\text{pH} = 10$ in NH_3 — NH_4Cl -Pufferlösung kontrolliert⁹. Das Methanol stört den Indikatorumschlag nicht.

Die Spektren der Lösungen wurden mit dem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II im Bereich von 20 000 bis 33 000 cm^{-1} gegen reines Methanol als Vergleich gemessen. Die Lösungen befanden sich in Quarzküvetten mit eingeschliffenem Stopfen und wurden auf $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten. Im allgemeinen wurde eine Pikrationenkonzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l bei einer Schichtdicke von 5 cm gewählt. Das Spektrum der reinen Pikratlösung konnte in der zur Hälfte gefüllten Küvette gemessen werden. Dann wurde mittels einer geeigneten Wägebürette Perchloratstammlösung zugewogen, so daß hintereinander bis zu 10 Spektren von Lösungen verschiedenen Perchloratgehaltes gemessen werden konnten, ohne daß die Küvette aus der Halterung genommen zu werden brauchte. Nach jeder Zugabe wurde 20 Minuten für Temperatur- und Konzentrationsausgleich gewartet. Rückwägungen nach Abschluß der Meßreihe zeigten, daß die Verdunstungsverluste 0,5 Gew.-% der Lösung nicht überstiegen.

Die isosbestischen Punkte

In den Abb. 1 bis 4 sind die gemessenen Spektren der methanolischen Natriumpikratlösungen bei Zusatz wachsender Mengen von ver-

⁸ Vgl. dazu G. KORTÜM und M. BUCK, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1958) 1083.

⁹ G. SCHWARZENBACH, Die komplexometrische Titration, Stuttgart 1957.

schiedenen Erdalkaliperchloraten wiedergegeben¹⁰. Die ausgezogenen Kurven stellen stets das Spektrum des freien Pikrations dar, es wird

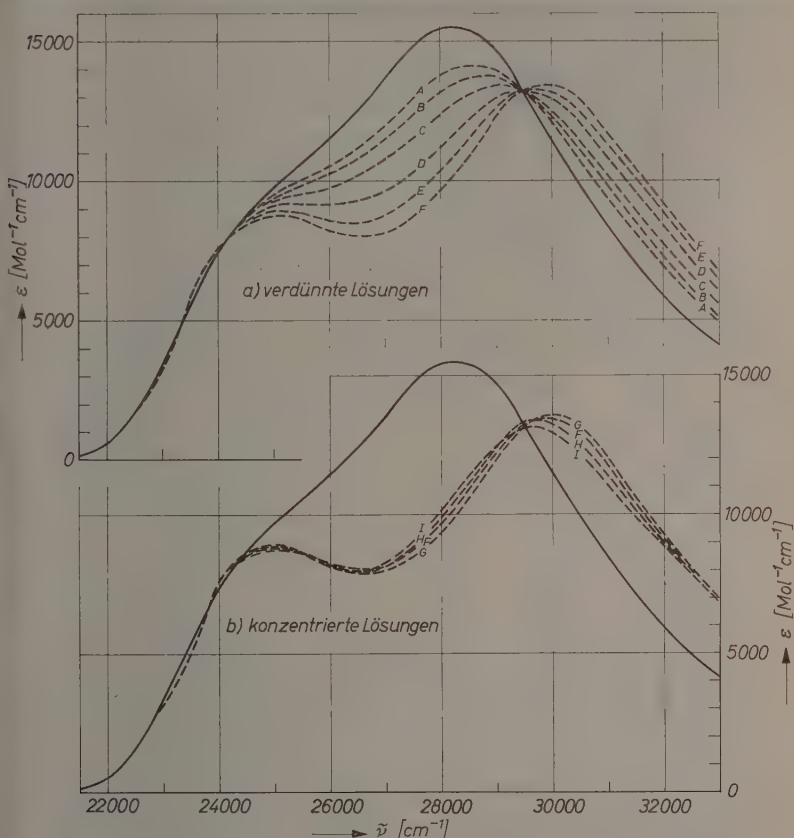


Abb. 1. Spektren von Calciumpikrat + Calciumperchlorat in Methanol.
Einwaagekonzentrationen b_0 für Ca^{++} und c_0 für Pi' in 10^4 Mol/l

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
b_0	0,755	1,101	1,884	4,37	9,02	19,85	96,0	850	1020
c_0	0,282	0,215	0,215	0,215	0,435	0,282	0,435	0,735	0,435

¹⁰ In reinen Ca -Pikratlösungen kann nur die Hälfte der vorhandenen Pikrationen nach Gl. (1) reagieren, so daß die Veränderung der Spektren nicht so ausgeprägt ist. Ferner ist die Reaktion $(CaPi)^+ + Pi' \rightarrow (CaPi_2)$ unter Tripelionenbildung früher zu erwarten. Aus diesen Gründen wurden stets Erdalkaliperchlorate zu der verdünnten Pikratlösung zugesetzt.

durch Zusatz von *Na*- bzw. *Li*-Perchlorat bis zu Konzentrationen von 10^{-2} Mol/l nicht verändert. Auch $1 \cdot 10^{-5}$ molare Calciumpikratlösung besitzt das gleiche Spektrum, was bedeutet, daß bei dieser Konzentration noch keine optisch erkennbare Assoziation eintritt. Doch bereits in $4 \cdot 10^{-5}$ molaren Calciumperchloratlösungen treten deutliche Abweichungen vom LAMBERT-BEERSchen Gesetz auf, und die scharfen

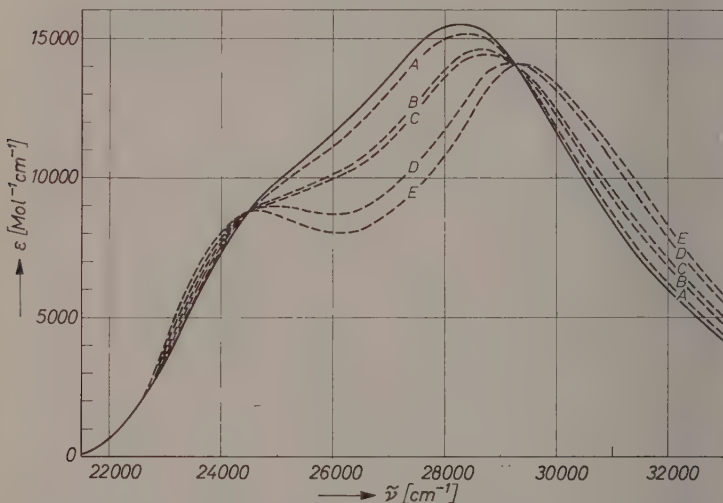


Abb. 2. Spektren von Strontiumpikrat + Strontiumperchlorat in Methanol. Einwaagekonzentrationen b_0 für Sr^{++} und c_0 für Pi' in 10^4 Mol/l

	A	B	C	D	E
b_0	2,22	12,66	15,73	73,6	219,6
c_0	0,206	0,206	0,206	0,206	0,206

isosbestischen Punkte zeigen, daß eine einheitliche stöchiometrische Reaktion nach Gl. (1) abläuft, d. h. Nebenreaktionen oder auch höhere Assoziationen z. B. zu $(CaPi_2)$ sind auszuschließen, da in diesem Fall keine scharfen isosbestischen Punkte zu erwarten wären. Erst bei Konzentrationen der Erdalkalitionen oberhalb von $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l werden systematische Abweichungen beobachtet (Abb. 1b), der isosbestische Punkt wird unscharf. Solche Messungen wurden bei der Auswertung nicht verwendet.

Zur Auswertung dieser Messungen gehen wir von Gl. (15) aus und erhalten durch Umformung für eine Lösung i bei gegebener Wellenzahl $\tilde{\nu}$

$$\varepsilon_{Pi'} - \frac{E_i}{s c_{0i}} \equiv M_i = \beta_i (\varepsilon_{Pi'} - \varepsilon_{Ass}) \equiv \beta_i \Delta\varepsilon. \quad (17)$$

Die linke Seite der Gleichung, in M_i zusammengefaßt, enthält nur meßbare Größen und ist dem Gesamtassoziationsgrad β proportional.

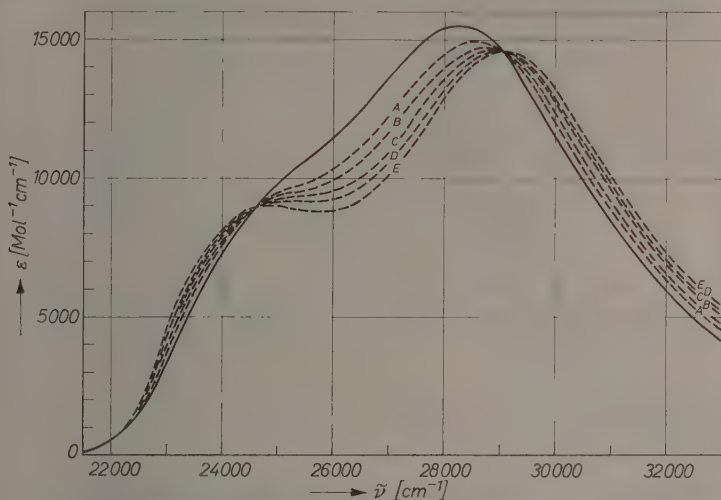


Abb. 3. Spektren von Barumpikrat + Bariumperchlorat in Methanol.
Einwaagekonzentrationen b_0 für Ba^{++} und c_0 für Pi' in 10^4 Mol/l

	A	B	C	D	E
b_0	1,517	3,248	5,94	11,81	21,32
c_0	0,213	0,172	0,172	0,172	0,172

Der Proportionalitätsfaktor $\Delta\varepsilon$ läßt sich jedoch aus den Spektren nicht ermitteln, denn das Assoziationsgleichgewicht (1) läßt sich nicht durch Zusatz großer Ca^{++} -Mengen praktisch vollkommen nach rechts verschieben, ohne daß störende Nebenreaktionen, wie z. B. die Bildung von $(CaPi_2)$, eintreten und die isosbestischen Punkte verschwinden. Man kann jedoch nach bekannten graphischen Verfahren, die im nächsten Abschnitt diskutiert werden, $\Delta\varepsilon$ und die Dissoziationskonstante $K_{a_{Ass}}$ gemeinsam ermitteln.

Für dieses graphische Verfahren können Meßdaten bei verschiedenen Wellenzahlen herangezogen werden, und durch Mittelwertsbildung läßt sich die Sicherheit der Ergebnisse erheblich steigern, wovon schon früher bei der Auswertung photographischer Extinktionsmessungen Gebrauch gemacht wurde¹¹. Um möglichst viele Meßdaten für die Mittelbildung heranzuziehen, wurde folgendermaßen verfahren:

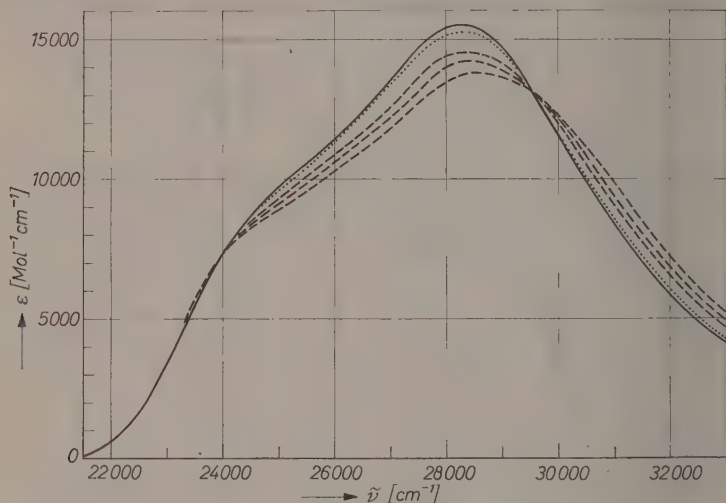


Abb. 4. Spektren von Magnesiumpikrat u. Lithiumperchlorat in Methanol
 10^{-2} Mol/l Lithiumperchlorat + 10^{-5} Mol/l Mg-Pikrat
 - - - - $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2} und $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Mg-Perchlorat + 10^{-5} Mol/l Mg-Pikrat

Aus (17) erhält man für das Verhältnis der Assoziationsgrade zweier Lösungen i und j bei gegebener Wellenzahl $\tilde{\nu}$

$$\frac{M_i}{M_j} = \frac{\beta_i}{\beta_j}.$$

Benutzt man als möglichst fehlerfreien Bezugswert nicht M_j , sondern einen Mittelwert mehrerer (z. B. von k) Messungen, so daß

$$\overline{M} \equiv \frac{1}{k} \sum_1^k M_j,$$

¹¹ L. A. FLEXER, L. P. HAMMETT and A. DINGWALL, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2103; vgl. auch G. KORTÜM und G. WEBER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. im Druck.

so gilt entsprechend bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$

$$\frac{M_i}{\bar{M}} = \frac{\beta_i}{\frac{1}{k} \sum_1^k \beta_j} = \frac{\beta_i}{\beta} \equiv x_i. \quad (19)$$

Da die β nur von der Zusammensetzung der Lösung, jedoch nicht von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ abhängen, kann man weiter über alle Messungen bei

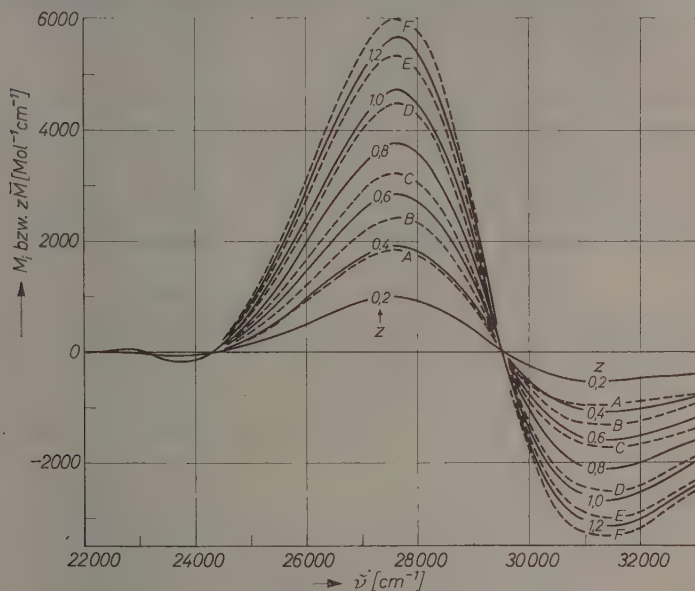


Abb. 5. Differenzspektren M_i und $z\bar{M}$ aus Abb. 1

verschiedenen Wellenzahlen mitteln. Dafür wurde ein graphisches Verfahren benutzt:

Man trägt für verschiedene Werte von z als Parameter ($z = 0,1 \dots 0,9; 1,1 \dots 1,4$) den Ausdruck $z\bar{M}$ als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in großem Maßstab auf und erhält so eine Kurvenschar, wie sie in Abb. 5 durch die ausgezogenen Linien (für nur fünf Parameter) dargestellt ist. Trägt man in das gleiche Diagramm die gemessenen $M_{i\text{gem.}}$ ein, so erhält man die gestrichelten Kurven und kann die zugehörigen x_i durch Interpolation zwischen den ausgezogenen Kurven unmittelbar ablesen. Da die x_i wellenzahlenunabhängig sein müssen, fallen syste-

matische Meßfehler sofort dadurch auf, daß sich der zugehörige Meßpunkt nicht in die Kurvenschar einordnen läßt. Systematische Abweichungen treten auf bei Lösungen, deren Erdalkalkonzentration den Wert $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l überschritt, was auch an dem Diffuswerden der isosbestischen Punkte erkannt wird (Abb. 1 b). Für alle übrigen Messungen erwies sich die Gl.(15) über den ganzen untersuchten Spektralbereich als gültig. Der Absolutfehler der so bestimmten x_i betrug $\pm 0,01$. Dieses Mittelungsverfahren läuft darauf hinaus, daß an Stelle von $\Delta\epsilon$ in Gl.(17) bei der Messung bei einer einzelnen Wellenzahl der Mittelwert $\bar{\beta}$ in Gl.(19) zusammen mit $K_{a_{Ass}}$ aus der im nächsten Abschnitt zu besprechenden graphischen Darstellung ermittelt wird.

In Tab.1 sind die Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{Pi'}$ des freien Pikrations sowie die Differenzwerte \bar{M} der Lösungen unter Zusatz von Ca -, Sr - und Ba -Perchlorat wiedergegeben. Tab.2 gibt auszugsweise die Ergebnisse der Messungen an Calciumpikrat-Perchloratlösungen wieder.

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante des Gesamtassoziats ist nach (3) und (4) gegeben durch

$$K_{a_{Ass}} = \frac{c_{Ca^{..}} c_{Pi'} f_{Ca^{..}} f_{Pi'}}{c_{Ass} f_{Ass}} \quad (20)$$

Mit den Konzentrationen

$$\begin{aligned} c_{Ca^{..}} &= b_0 - \beta c_0 \\ c_{Pi'} &= (1 - \beta) c_0 \\ c_{Ass} &= \beta c_0 \end{aligned} \quad (21)$$

wird

$$K_{a_{Ass}} = \frac{1 - \beta}{\beta} (b_0 - \beta c_0) F, \quad (22)$$

wenn man die Aktivitätskoeffizienten zu dem Faktor

$$F \equiv \frac{f_{Ca^{..}} f_{Pi'}}{f_{Ass}} \quad (23)$$

zusammenfaßt. Unter der (stets eingehaltenen) Bedingung

$$c_0 < b_0 \quad (24)$$

wird $\beta c_0 \ll b_0$, so daß man den zweiten Term der Klammer in (22) gegenüber dem ersten vernachlässigen kann. Mit $\beta_i = \frac{M_i}{\Delta\epsilon}$ nach (17)

Tabelle 1. Der Extinktionskoeffizient ε_{Pi} des Pikrations in Methanol und die Differenzwerte \bar{M} nach Gl. (19) für die Assoziation von Calcium-, Strontium- und Bariumpikrat

$\tilde{\nu} \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	ε_{Pi}	$\bar{M}_{(CaPi)}$	$\bar{M}_{(SrPi)}$	$\bar{M}_{(BaPi)}$
23,0	0,344	+ 0,005	+ 0,075	+ 0,068
23,5	0,545	+ 0,016	+ 0,083	+ 0,094
24,0	0,732	+ 0,013	+ 0,044	+ 0,074
24,5	0,870	- 0,017	- 0,014	+ 0,013
25,0	0,977	- 0,078	- 0,093	- 0,062
25,5	1,060	- 0,153	- 0,188	- 0,136
26,0	1,144	- 0,218	- 0,283	- 0,204
26,5	1,249	- 0,342	- 0,364	- 0,266
27,0	1,360	- 0,420	- 0,419	- 0,288
27,5	1,473	- 0,468	- 0,419	- 0,272
28,0	1,540	- 0,445	- 0,345	- 0,205
28,5	1,538	- 0,346	- 0,218	- 0,109
29,0	1,470	- 0,199	- 0,070	- 0,003
29,5	1,319	\pm 0,000	+ 0,061	+ 0,068
30,0	1,156	+ 0,140	+ 0,158	+ 0,122
30,5	0,992	+ 0,226	+ 0,211	+ 0,149
31,0	0,835	+ 0,259	+ 0,214	+ 0,158
32,0	0,595	+ 0,252	+ 0,195	+ 0,138
33,0	0,411	+ 0,201	+ 0,137	+ 0,105

Tabelle 2. Meßergebnisse an Calciumsalzlösungen (auszugsweise)

Konzentrationsangaben in 10^4 Mol/l

c_0 = Konzentration der Pikrationen

b_0 = Konzentration der Calciumionen

$x_i = M_i/\bar{M}$ nach Gl. (19)

x_i	b_0	c_0	x_i	b_0	c_0
0,50	1,101	0,215	1,08	7,19	0,282
0,68	1,884	0,215	1,11	8,43	0,182
0,76	2,331	0,215	1,14	9,02	0,435
0,82	2,831	0,215	1,19	11,21	0,282
0,86	3,372	0,215	1,24	13,81	0,182
0,95	4,37	0,215	1,27	17,26	0,282
0,98	4,95	0,282	1,29	19,85	0,182
1,05	5,81	0,127	1,35	32,05	0,182
1,06	6,40	0,436	1,37	55,04	0,436
1,08	6,92	0,215	1,41	58,2	0,182

erhält man so

$$K_{a_{\text{ass}}} = \frac{1-\beta}{\beta} b_{0i} F_i = \left(\frac{\Delta\varepsilon}{M_i} - 1 \right) b_{0i} F_i. \quad (25)$$

Um die beiden Unbekannten K_a und $\Delta\varepsilon$ aus einer Reihe von Meßwertpaaren $M_i, b_{0i} F_i$ graphisch zu ermitteln, kann man (25) auf verschiedene Arten in lineare Gleichungen der Form

$$y = ax + b$$

umwandeln, aus deren Steigung und Ordinatenabschnitt die gesuchten Größen berechnet werden können¹²:

$$\frac{1}{M_i} = \frac{K_a}{\Delta\varepsilon} \frac{1}{b_{0i} F_i} + \frac{1}{\Delta\varepsilon} \quad (26a)$$

$$\frac{b_{0i} F_i}{M_i} = \frac{1}{\Delta\varepsilon} b_{0i} F_i + \frac{K_a}{\Delta\varepsilon} \quad (26b)$$

$$\frac{M_i}{b_{0i} F_i} = -\frac{1}{K_a} M_i + \frac{\Delta\varepsilon}{K_a} \quad (26c)$$

$$M_i = \frac{1}{4} \Delta\varepsilon \cdot \ln b_{0i} F_i + \Delta\varepsilon \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} \ln K_a \right). \quad (26d)$$

Die letzte Gleichung erhält man aus der logarithmierten Gl. (25), wenn man die Reihenentwicklung

$$\ln \left(\frac{1}{\beta} - 1 \right) = 2 \left[(1 - 2\beta) + \frac{1}{3} (1 - 2\beta)^3 + \frac{1}{5} (1 - 2\beta)^5 + \dots \right]$$

nach dem ersten Glied abbricht. Für unsere Messungen ist Gl. (26d) vorzuziehen, denn man ermittelt die gesuchten Größen im günstigsten Meßbereich um $\beta = 0,5$, wo die Reihenentwicklung eine sehr flach gestreckte Kurve mit einem Wendepunkt bei $\beta = 0,5$ ergibt. Bei $\beta = 0,5$ ist der relative Fehler in K_a am kleinsten, denn durch Differentiation von (25) erhält man

$$\frac{dK_a}{K_a} = \frac{1}{\beta(1-\beta)} d\beta, \quad (27)$$

wobei $d\beta$ bzw. dM_i die im ganzen Funktionsbereich konstante Streuung der Absolutfehler der Ordinatenwerte ist, während die Streuung der Abszissenwerte $b_{0i} F_i$ vernachlässigt werden kann, da sie nur von

¹² (26a) wurde z. B. von H. A. BENESI und T. H. HILDEBRAND [J. Amer. chem. Soc. **71** (1950) 2703], (26b) von W. D. BALE, E. W. DAVIES und C. B. MONK [Trans. Faraday Soc. **52** (1952) 816], (26d) von H. H. PERKAMPUS und TH. RÖSSEL [Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 1102] verwendet.

den experimentell sehr genau bestimmbaren Einwaagen abhängt. Bei dem praktisch durchgeführten Vergleich der Verfahren (26a) bis (26d) hat sich tatsächlich (26d) besser als die übrigen bewährt.

Die Aktivitätskoeffizienten

Während man zur Ermittlung von Dissoziationskonstanten organischer Molekülverbindungen nach einem der Verfahren (26a) bis (26d) in genügend verdünnten Lösungen die Aktivitätskoeffizienten gleich 1 setzen kann, so daß auch $F = 1$ und $K_a = K_c$, muß man bei Elektrolyten die interionische Wechselwirkung berücksichtigen. In wäßrigen Lösungen hält man üblicherweise die Ionenstärke J und damit den Faktor F durch geeignete Zusätze starker Elektrolyte konstant und erhält somit den zugehörigen Wert K_c der klassischen Gleichgewichtskonstanten. Indem man für jede Meßreihe J successiv erniedrigt, kann man die gewonnenen K_c -Werte auf K_a extrapolieren.

Diese Arbeitsweise darf für Lösungsmittel niedriger DK nicht kritiklos übernommen werden, denn die z. B. in Methanol zur Einstellung einer bestimmten Ionenstärke J notwendige Menge eines Zusatzsalzes wie etwa $NaClO_4$ läßt sich nicht berechnen, weil zusätzliche Assoziationsreaktionen wie $Ca^{++} + ClO_4' \rightleftharpoons (CaClO_4)'_{Ass}$, $Na^+ + ClO_4' \rightleftharpoons (NaClO_4)_{Ass}$, $Na^+ + Pi' \rightleftharpoons (NaPi)_{Ass}$ ablaufen würden, die die Ionenstärke in unkontrollierbarer Weise ändern. Wir haben deshalb auf Zusatzsalze verzichtet und versucht, F theoretisch zu berechnen. Dann kann $K_{a_{Ass}}$ z. B. nach (26d) aus sämtlichen Meßwerten gemeinsam berechnet werden ohne Umweg über die Extrapolation der K_c -Werte. Die für das Auswerteverfahren notwendige Bedingung (24) vereinfacht dabei die Berechnung von F , das praktisch allein durch die jeweilige Menge b_0 des eingewogenen Erdalkaliperchlorats bestimmt ist.

Zur Verfügung stehen drei theoretische Ansätze:

1. Im DEBYE-HÜCKELschen Grenzesetz ist der Aktivitätskoeffizientenfaktor F_{Grenz} eine Funktion der Ionenstärke $J = 3b_0$ des als vollständig dissoziiert vorausgesetzten Elektrolyten $Ca(ClO_4)_2$:

$$\log F_{Grenz} = -4A \sqrt{3b_0}. \quad (28)$$

2. Die erweiterte DEBYE-HÜCKEL-Gleichung berücksichtigt die Abweichungen vom Grenzesetz, die durch einen Abstoßungsterm, den sogenannten „mittleren Ionendurchmesser“ a des Elektrolyten

bedingt sind:

$$\log F_{DH} = - \frac{4A \sqrt{3b_0}}{1 + Ba \sqrt{3b_0}}. \quad (29)$$

A und B sind die bekannten Konstanten der Theorie.

3. Die BJERRUMSche Theorie der Ionenassoziation zeigt, daß in Lösungsmitteln mittlerer DK die experimentell feststellbaren Abweichungen vom Grenzesetz nicht durch einen Abstoßungsterm interpretiert werden können, sondern vielmehr in den starken COULOMBSchen Anziehungskräften begründet sind, wenn der Abstand von Ionen entgegengesetzter Ladung einen minimalen Wert unterschreitet. In der BJERRUMSchen Erweiterung der DEBYE-HÜCKEL-Theorie tritt deswegen in unserem Fall als zusätzliche Bestimmungsgröße die Dissoziationskonstante $K_{a(CaClO_4)}$ des die Ionenstärke bestimmenden Elektrolyten auf, die ebenso wie a näherungsweise abgeschätzt werden kann. Da die Theorie später noch im einzelnen diskutiert wird, wollen wir uns vorläufig mit der Berechnungsformel für F_{Bj} begnügen. Mit δ sei der Assoziationsgrad der Perchlorationen bezeichnet. Dann ist die Konzentration der freien Ionen gegeben durch

$$c_{ClO_4'} = 2b_0(1 - \delta); c_{Ca^{++}} = b_0(1 - 2\delta); c_{(CaClO_4)'} = 2b_0\delta$$

und die Ionenstärke durch

$$J = b_0(3 - 4\delta). \quad (30)$$

Damit ergibt sich der Aktivitätskoeffizienten-Faktor zu

$$\log F_{Bj} = \log(1 - 2\delta) - \frac{4A \sqrt{b_0(3 - 4\delta)}}{1 + Bq \sqrt{b_0(3 - 4\delta)}}. \quad (31)$$

Der erste Term trägt dem Rechnung, daß in den Auswerteverfahren (26a) bis (26d) statt der tatsächlich vorhandenen die zu hohe Einwaagekonzentration b_0 der Calciumionen verwendet wurde. Der zweite Term ist das Produkt der Aktivitätskoeffizienten wie in (29), wobei jedoch a durch q ersetzt wurde¹³. δ kann mit Hilfe des Massen-

¹³ Die Gln.(30) bis (32) entsprechen den späteren Gln.(38a) bis (38c). Während dort nur symmetrische Elektrolyte betrachtet werden ($z_+ = z_-$), ist hier noch die Überschußladung des Ionenassoziates berücksichtigt. Dabei wird allerdings die nicht ganz stichhaltige Voraussetzung gemacht: $f_{ClO_4'} = f_{(CaClO_4)'}$; denn während q für $(CaClO_4)'$ eindeutig definiert ist ($z_+z_- = 1$), muß man für das Anion ClO_4' je nach dem Partner Ca^{++} bzw. $(CaClO_4)'$ verschiedene Parameter q mit $|z_+z_-| = 2$ bzw. $|z_+z_-| = 1$ einsetzen. Es läßt sich jedoch abschätzen, daß bei den benutzten Konzentrationen die entsprechenden Korrekturen unwesentlich sind (vgl. K. ANDRUSSOW, Dissertation, Tübingen 1958).

wirkungsgesetzes berechnet werden, das für diesen Fall folgendermaßen lautet:

$$\log K_{a(\text{CaClO}_4)} = \log b_0 + \log \frac{(1-\delta)(1-2\delta)}{\delta} - \frac{4A\sqrt{b_0(3-4\delta)}}{1+Bq\sqrt{b_0(3-4\delta)}}. \quad (32)$$

Dazu bedarf es eines Näherungsverfahrens. Da man jedoch den gesamten Funktionsverlauf, d. h. sehr viele Wertpaare (b_0, δ) haben möchte, rechnet man einfacher beide Werte gemeinsam aus, indem man die Ionenstärke J vorgibt. Dann ist, indem man (30) in (32) einführt

$$\log K_{a(\text{CaClO}_4)} - \log J + \frac{4A\sqrt{J}}{1+Bq\sqrt{J}} = \log \frac{(1-\delta)(1-2\delta)}{\delta(3-4\delta)}, \quad (32a)$$

oder, indem man die linke Seite mit y bezeichnet,

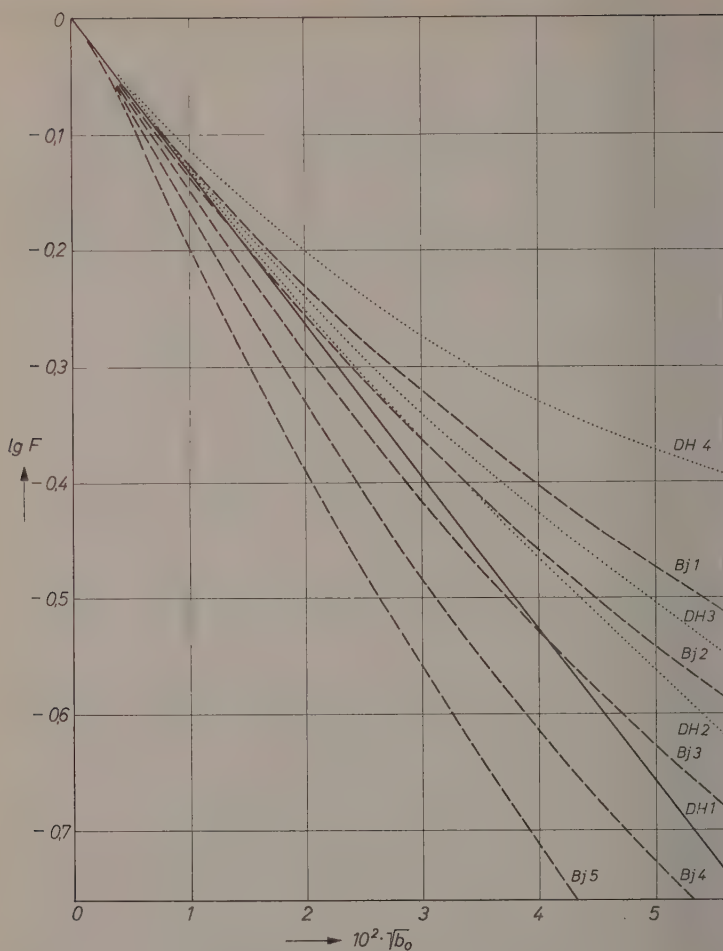
$$10^y = \frac{(1-\delta)(1-2\delta)}{\delta(3-4\delta)}. \quad (32b)$$

Das ist eine quadratische Gleichung in δ , so daß man dieses aus vorgegebenem K_a und J elementar berechnen kann, während b_0 sich dann aus (30) ergibt.

Abb. 6 gibt $\lg F$ der drei diskutierten Theorien als Funktion von $\sqrt{b_0}$ wieder für Methanol als Lösungsmittel bei 25°C mit einer DK von 32,63. Das Grenzgesetz ist als ausgezogene Gerade dargestellt, die DEBYE-HÜCKELschen Erweiterungen sind punktiert, die BJERRUMschen Erweiterungen durch gestrichelte Linien für wahrscheinliche Parameter a bzw. $K_{a(\text{CaClO}_4)}$ wiedergegeben. Insbesondere letztere ergeben schon bei sehr kleinen Konzentrationen erhebliche Abweichungen vom Grenzgesetz. Für höhere Konzentrationen ($\sqrt{b_0} > 2,5 \cdot 10^{-2}$) findet man jedoch stets zwei nahezu parallele Funktionen F_{DH} bzw. F_{BJ} , die auf verschiedene Weise auf $\sqrt{b_0} = 0$ zu extrapolieren sind. Eine experimentelle Entscheidung zwischen beiden Theorien ist deshalb schwierig, wenn — wie bei unseren Messungen — genaue Resultate nur in diesem höheren Konzentrationsbereich vorliegen, während bei den kleinen Konzentrationen ($\sqrt{b_0} < 1,5 \cdot 10^{-2}$) nach (27) die sehr ungünstige Übertragung der Meßfehler sichere Resultate ausschließt.

Ergebnisse

Tatsächlich lassen sich unsere Meßergebnisse mit jedem der diskutierten Aktivitätskoeffizientenfaktoren auswerten. Je nach Wahl

Abb. 6. Die Aktivitätskoeffizientenfunktion $\lg F$

— : $\lg F_{\text{Grenz}}$, : $\lg F_{\text{DH}}$, — — — : $\lg F_{\text{Bj}}$.
 b_0 = Einwaagekonzentration der Ca^{++}

DH 1: Grenzgerade
 DH 2: $a = 3,4 \text{ \AA}$
 DH 3: $a = 6,3 \text{ \AA}$
 DH 4: $a = 17,2 \text{ \AA} = q$

Bj 1: $4 + \lg K_a = 1,6$; $a = 6,3 \text{ \AA}$
 Bj 2: $4 + \lg K_a = 1,4$; $a = 5,1 \text{ \AA}$
 Bj 3: $4 + \lg K_a = 1,2$; $a = 4,3 \text{ \AA}$
 Bj 4: $4 + \lg K_a = 1,0$; $a = 3,7 \text{ \AA}$
 Bj 5: $4 + \lg K_a = 0,8$; $a = 3,4 \text{ \AA}$

von $a_{(MeClO_4)}$ bzw. $K_{a(MeClO_4)}$ werden sowohl $K_{a_{Ass}}$ als auch $\Delta\epsilon$ etwas verschiedene Zahlenwerte erhalten, und systematische Fehler durch falsch gewählte theoretische Parameter a bzw. $K_{(Ca^{++}ClO_4)}$ heben sich kaum von den statistischen Meßfehlern ab. Wie man aus Tab.3 entnehmen kann, unterscheiden sich die mit verschiedenen F -Werten berechneten Ergebnisse nicht allzusehr voneinander.

Tabelle 3. Die Gleichgewichtskonstanten der Ionenassoziate.

a) mit Hilfe des Grenzgesetzes, b) mit Hilfe der BJERRUMSchen Erweiterung

$(MePi)$		$4 + \lg K_{a(MePi)}$	$\bar{\beta}$	$3 + \lg K_{a(MeClO_4)}$
$(CaPi)$	a	0,262	0,59 ₅	∞
	b	0,258	0,57 ₂	0,3
$(SrPi)$	a	0,309	0,69 ₃	∞
	b	0,310	0,62 ₅	0,3
$(BaPi)$	a	0,402	0,57 ₄	∞
	b	0,395	0,58 ₁	0,3 ₅
$(MgPi)$		$\sim 1,2$	—	—

$\bar{\beta}$ ist der Assoziationsgrad der in Tab.1 aufgeführten Differenzspektren \bar{M} , mit deren Hilfe die Absorptionsspektren der Ionenassoziate analog zu (17) berechnet werden können nach

$$\epsilon_{Ass} = \epsilon_{Pi'} - \frac{\bar{M}}{\bar{\beta}}. \quad (33)$$

Außerdem ist in Tab.3 noch die nach BJERRUM berechnete Gleichgewichtskonstante der Erdalkaliperchlorate $K_{a(MeClO_4)}$ angegeben. Die Ergebnisse der Tab.3 für Calciumpikrat sind in Abb.7 und 8 graphisch dargestellt. Das durch die Auswertung bekannte $\bar{\beta}$ ermöglicht hier, auch aus jeder Einzelmessung $\lg K_{a_{Ass}}$ zu berechnen. Daher sind zusätzliche Messungen eingetragen, die die Bedingung (24) nicht erfüllen. Sie sind durch Kreise gekennzeichnet. Obwohl sie stärker streuen und ungenauer sind als die übrigen Werte, erkennt man, daß sie dem Grenzgesetz nicht genügen, die Forderungen der BJERRUMSchen Theorie jedoch befriedigend erfüllen. Eindrucksvollere quantitative Bestätigungen der Theorie müssen genaueren Messungen vorbehalten bleiben.

Für die Assoziation des Magnesiumpikrats konnte in Tab.3 nur ein roher Schätzwert angegeben werden. Wie man der Abb.4 entnehmen kann, sind in diesem Fall die spektralen Veränderungen sehr

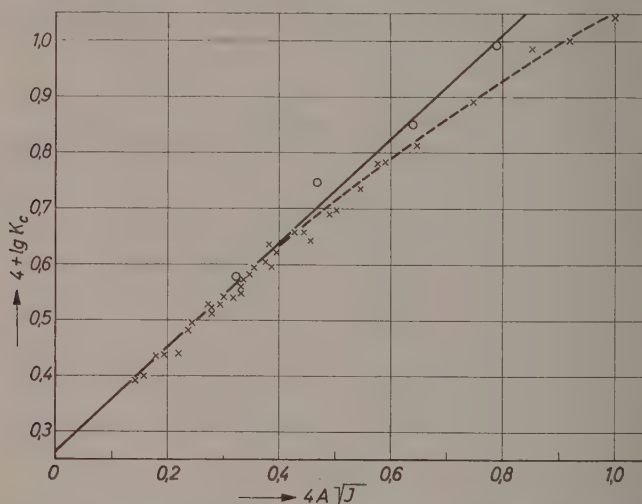


Abb. 7. Die Gleichgewichtskonstante des Calciumpikrates, berechnet nach dem DEBYE-HÜCKELschen Grenzesetz.

Ordinate: $\lg K_e = \lg K_a - \lg F_{Grenz}$; Abszisse: $\lg F_{Grenz} = 4A \sqrt{J}$

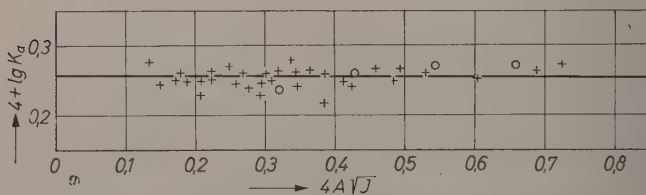


Abb. 8. Die Gleichgewichtskonstante des Calciumpikrates, berechnet mit der BJERRUMSchen Erweiterung der DEBYE-HÜCKEL-Theorie.

Ordinate: $\lg K_a$; Abszisse: $4A \sqrt{J}$; $J_{Bj} < J_{Grenz}$

viel weniger ausgeprägt als bei den übrigen Beispielen. Neben den dadurch bedingten größeren Meßfehlern muß auch bedacht werden, daß bei den notwendigen bedeutend höheren Ionenkonzentrationen der Geltungsbereich der Theorie der Aktivitätskoeffizienten überschritten wird. Es sei jedoch erwähnt, daß in Äthanol als Lösungs-

mittel das Mg^{++} seine Ausnahmestellung verliert und ähnliche spektrale Änderungen zeigt wie das Ca^{++} . Auch mit Lithiumsalzen kann man in Äthanol analoge Ergebnisse erwarten. Offenbar sind in Methanol die kleinen Ionen Mg^{++} und Li^{+} noch so stark solvatisiert, daß die Solvathülle durch die COULOMBSchen Anziehungskräfte nicht aufgebrochen werden kann.

Die BJERRUMSche Erweiterung der DEBYE-HÜCKEL-Theorie

Die DEBYE-HÜCKEL-Theorie und die BJERRUMSche Theorie der Ionenassoziation bedienen sich der gleichen Modellvorstellung: verdünnte Lösungen kugelförmiger Ionen im strukturlosen Lösungsmittel gegebener DK und Temperatur. Ausgangspunkt beider Theorien ist die BOLTZMANNsche Wahrscheinlichkeitsverteilung dW_i der Ionen der Sorte i im COULOMBSchen Potentialfeld $\bar{\psi}$:

$$dW_i = 4\pi r^2 \cdot \exp\left[-\frac{z_i e_0 \bar{\psi}(r)}{kT}\right] dr. \quad (34)$$

Die verschiedenartigen mathematischen Lösungen beider Theorien, die zu unterschiedlichen Auffassungen über das Potential $\bar{\psi}$ führen, sind in den Lehrbüchern wiedergegeben. Wir können uns daher damit begnügen, den engen Zusammenhang beider Theorien, wie er schon in dem gemeinsamen Ausgangspunkt zutage tritt, näher zu betrachten. Dazu sei zunächst auf das Gemeinsame der thermodynamischen Anwendungen verwiesen.

Die DEBYE-HÜCKEL-Theorie liefert den Aktivitätskoeffizienten f_{\pm} der freien vollständig dissoziierten Ionen. $RT \ln f_{\pm}$ ist der Anteil der freien Enthalpie, der durch die weitreichende COULOMBSche Wechselwirkung bedingt ist. BJERRUM berechnet die Gleichgewichtskonstante $K_{a_{Ass}}$ des Ionenassoziates. $RT \ln K_{a_{Ass}}$ ist die freie Enthalpie, die aufzuwenden ist, um die starken COULOMBSchen Anziehungskräfte eng benachbarter Ionen zu überwinden¹⁴. Die DEBYE-HÜCKEL-Theorie beschreibt die schwache Wechselwirkung zwischen relativ weit entfernten Ionen, denn sie berechnet das mittlere Potential $\bar{\psi}_{DH}$ [siehe später Gl. (39)] und daraus die Abweichungen vom

¹⁴ Der auffallende Unterschied, daß f_{\pm} konzentrationsabhängig ist, K_a jedoch eine Konstante, erklärt sich daraus, daß durch f_{\pm} die freie Enthalpiedifferenz zwischen realer Lösung und idealem Standardzustand einer 1 molaren Lösung, durch K_a jedoch die freie Enthalpiedifferenz zwischen einer idealen 1 molaren Lösung vom Assoziat und seinen Dissoziationsprodukten gemessen wird.

idealen Verhalten der Ionen unter der Voraussetzung

$$z_i e_0 \bar{\psi}(r)_{\text{DH}} \ll kT, \quad (35)$$

die man üblicherweise mit den Worten bezeichnet: Der Elektrolyt ist vollständig dissoziiert.

Die BJERRUMSche Theorie beschränkt sich auf die sehr starke Wechselwirkung eng benachbarter Ionenpaare. BJERRUM kann deshalb in (34) unmittelbar das Potential des Assoziationspartners j im Aufpunkt des Nachbarions i einsetzen:

$$\psi(r)_{\text{BJ}} = \frac{z_j e_0}{\epsilon r} \quad (36)$$

und die Möglichkeit ausschließen, daß in der verdünnten Lösung noch ein drittes Ion so eng benachbart anzutreffen ist, daß es die sehr starke Wechselwirkung zwischen i - und j -Ion wesentlich beeinflussen kann. Daher kann er aus (34) und (36) unmittelbar durch Differentiation der Wahrscheinlichkeitsfunktion nach r berechnen, daß im Abstand

$$q = \frac{|z_+ z_-| e_0^2}{2\epsilon kT} \quad (37)$$

ein Minimum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit zu erwarten ist. Für alle Ionenpaare, die sich auf einen Abstand $r < q$ genähert haben, ist die Wahrscheinlichkeit, wieder auseinander zu dissoziieren, kleiner als diejenige, sich noch enger zu assoziieren, denn $\frac{dW}{dr}$ ist negativ. Solche Ionenpaare kann man deswegen nicht mehr als freie Ionen bezeichnen, und tatsächlich widersprechen sie auch der DEBYE-HÜCKELschen Voraussetzung (35), da nach (36) und (37)

$$z_i e_0 \bar{\psi}_{\text{BJ}} = \frac{2q}{r} kT \geq 2kT \quad \text{für } r \leq q.$$

Ionen, deren Abstand $r > q$, kann man dagegen zu den freien Ionen rechnen, deren Eigenschaften von der DEBYE-HÜCKEL-Theorie beschrieben wird. Für diese ist $\frac{dW}{dr} > 0$, solange $q < r < \frac{1}{\kappa}$, der sogenannte „Radius der Ionenwolke“, wie aus (34) hervorgeht, wenn man für $\bar{\psi}(r)$ den Ausdruck (39) einsetzt.

Diese Verknüpfung zwischen der BJERRUMSchen Theorie der Ionenassoziation und der DEBYE-HÜCKEL-Theorie der freien Ionen geht über die speziellen Ergebnisse der BJERRUMSchen Theorie hinaus,

man kann sie als BJERRUMSche Erweiterung der DEBYE-HÜCKEL-Theorie bezeichnen. Für symmetrische Elektrolyte ($|z_+ = z_-|$) wird sie durch folgende Gleichungen zusammengefaßt:

$$K_{a_{ss}} = \frac{c_+ c_-}{c_{ss}} \frac{f_+ f_-}{f_{ss}} \quad (38a)$$

$$\ln f_{\pm} = - \frac{z_{\pm}^2 A \sqrt{J}}{1 + Bq \sqrt{J}} = - \frac{z_{\pm}^2 A \sqrt{J}}{1 + z_{\pm}^2 A \sqrt{J}} \quad (38b)$$

$$f_{ss} = 1. \quad (38c)$$

Das Wesentliche in diesen Gleichungen besteht darin, daß in der Beziehung für den mittleren Aktivitätskoeffizienten der Ionenparameter a durch den BJERRUMSchen Parameter q ersetzt ist. Wechselwirkungen zwischen Ionenassoziaten und freien Ionen sind zu vernachlässigen, da sie sowohl im Zähler als auch im Nenner von $\frac{f_+ f_-}{f_{ss}}$ gleichgerichtete Korrekturen ergeben, die sich gegenseitig kompensieren. Daraus ergibt sich (38c). Nur die *freien* Ionen dürfen deshalb zur Berechnung der Ionenstärke berücksichtigt werden. Im einzelnen sei noch auf folgende Konsequenzen hingewiesen:

1. q kann nach (37) berechnet werden, a ist aus den Messungen selbst zu entnehmen.

2. Das Gleichungssystem (38a) bis (38c) ist offenbar völlig unabhängig von den eingangs erwähnten Modellvorstellungen. Freie Ionen sind definitionsgemäß stets so weit voneinander entfernt, daß Struktureffekte in der näheren Umgebung der Ladungsschwerpunkte unwesentlich sind. Der Zusammenhalt der Ionenassoziate ist im Abstand q schon allein durch die COULOMBSchen Kräfte bedingt; wenn zusätzliche Kräfte zwischen näher benachbarten Assoziationspartnern (den Ionendipolen) auftreten, so wird der Zahlenwert von $K_{a_{ss}}$, nicht jedoch das Gleichungssystem (38a) bis (38c) beeinflusst.

3. Die besondere Bedeutung von q erhellt auch daraus, daß das nach DEBYE-HÜCKEL berechnete Potential

$$\bar{\psi}_{D.H.} = \frac{z_j e_0}{\epsilon} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (39)$$

in (34) zum gleichen Wahrscheinlichkeitsminimum führt wie (36), und daß dieses Minimum für den speziellen Fall $a = q$ auch noch konzentrationsunabhängig ist, so daß q offenbar im gesamten von der DEBYE-HÜCKEL-Theorie erfaßten Konzentrationsbereich keine

willkürliche, sondern eine theoretisch begründete Grenze zwischen „assozierten“ und „freien“ Ionen darstellt.

4. Durch die Definition des Ionenassoziates wird die Einschränkung (35) der DEBYE-HÜCKEL-Theorie aufgehoben. Zum gleichen Ziel gelangen GRONWALL, LAMER und SANDVED durch größeren mathematischen Aufwand, indem sie in der Entwicklung der e -Funktion in (34) auch höhere Glieder berücksichtigen. Dieser Erweiterung der DEBYE-HÜCKEL-Theorie wird oftmals bessere Beweiskraft zugeschrieben, für den praktischen Gebrauch hat sie jedoch den Nachteil, daß die Modellvorstellungen auch in engster Umgebung der Ionen erfüllt sein müssen. Daß diese theoretischen Entwicklungen zu qualitativ gleichartigen Ergebnissen kommen wie die BJERRUMSche Erweiterung, erkennt man daran, daß in den der DEBYE-HÜCKEL-Theorie zugefügten Korrekturtermen stets der Faktor $\frac{q}{a}$ enthalten ist.

Die Spektren der Ionendipole

Um aus den meßtechnisch zugänglichen Spektren der Ionenassoziat $\varepsilon_{Ass}(\tilde{\nu})$ die Spektren der darin enthaltenen Ionendipole $\varepsilon_{Dip}(\tilde{\nu})$ zu berechnen, muß nach (16a) das Gleichgewichtsverhältnis (2) zwischen BJERRUMSchen Ionenpaaren und Ionendipolen bekannt sein. Durch einfache Umformung erhält man

$$1 + \frac{1}{k} = \frac{K_{aBj}}{K_{aAss}}, \quad (40)$$

wobei K_{aAss} die tatsächlich gemessene Gleichgewichtskonstante ist, während K_{aBj} für die linke Teilreaktion im Schema (1a) nur theoretisch berechnet werden kann. Hierzu kann offenbar die bekannte BJERRUMSche Integration von (34) herangezogen werden, wenn man den solvatisierten Ionen einen plausiblen mittleren Ionendurchmesser a zuschreibt. Nehmen wir an, daß K_{aBj} dem $K_{a(MeClO_4)}$ entspricht, das sich zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten als brauchbar erwies (Tab. 3), so ist K_{aBj} etwa 10mal größer als K_{aAss} , im Ionenassoziat sollten also ca. 90% als Ionendipole und der Rest als BJERRUMSche Ionenpaare vorliegen, und die Spektren der Ionendipole können ähnlich wie ε_{Ass} nach (33) berechnet werden nach der Formel

$$\varepsilon_{Dip} = \varepsilon_{P'} - \frac{K_{aBj}}{K_{aBj} - K_{aAss}} \cdot \frac{\bar{M}}{\beta}. \quad (41)$$

Sie sind in Abb. 9 dargestellt. In allen Ionendipolspektren sind die beiden Banden getrennt, die sich im Spektrum des Pikrations noch überlagern. Während die Hauptbande mit abnehmendem Atomgewicht der Assoziationspartner deutlich nach kurzen Wellen verschoben wird, erfährt die Vorbande eine (sehr geringe) Verschiebung nach langen Wellen. Die Absorptionsstärke $\int \epsilon d\tilde{\nu}$ der gesamten Doppelbande bleibt stets erhalten, so daß man annehmen kann, daß dies auch

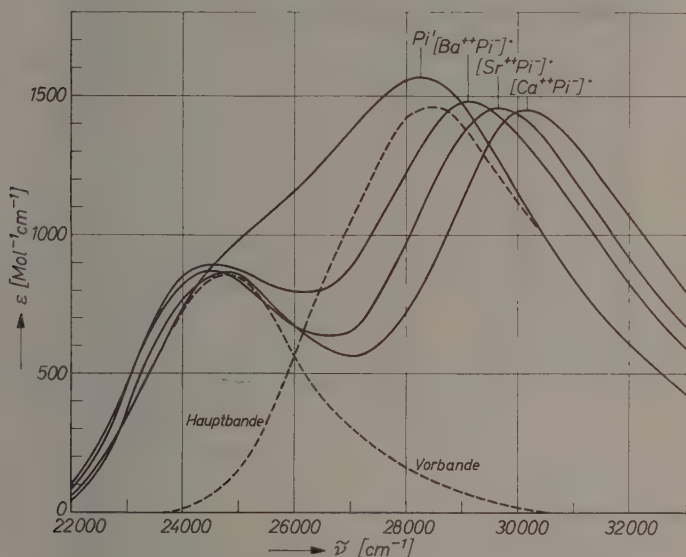


Abb. 9. Die Spektren der Ionendipole.

— Aus den Extinktionsmessungen berechnete Spektren der Ionendipole und des freien Pikrations.

--- Konstruktion der Einzelbanden (näheres siehe Text)

für jede Einzelbande zutrifft, zumal man der Abbildung entnehmen kann, daß offenbar auch die Maxima und Halbwertsbreiten der Banden in allen Spektren etwa gleich sind. Tatsächlich kann man aus den Spektren die gestrichelt eingezeichneten Einzelbanden konstruieren und durch geeignete Verschiebung auf der Abszissenachse alle vier Spektren wieder mit erstaunlicher Genauigkeit rekonstruieren. Das Maximum des freien Pikrations überragt nur deswegen die Maxima der Ionendipolspektren, weil sich hier die beiden Teilbanden stärker

überlagern. Die drei Ionendipolspektren kann man deshalb durch die Wellenzahlverschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ der beiden Banden gegenüber den Teilbanden des freien Pikrationspektrums charakterisieren; sie sind in der Tab. 4 angegeben und mit hc multipliziert auf kcal/Mol umgerechnet.

Tabelle 4. Verschiebung der Absorptionsbanden der Ionendipole gegenüber der des freien solvatisierten Pikrations.

a) Vorbande $\tilde{\nu} < 27\,000\text{ cm}^{-1}$, b) Hauptbande $\tilde{\nu} > 28\,000\text{ cm}^{-1}$

		$(Ca^{++}Pi^-)$	$(Sr^{++}Pi^-)$	$(Ba^{++}Pi^-)$
$\Delta\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	a)	500	900	1000
	b)	1900	1400	900
$hc \cdot \Delta\tilde{\nu}$ kcal/Mol	a)	1,4	2,6	2,8
	b)	5,5	4,0	2,6

Man kann versuchsweise diese Eigenschaften der beobachteten Spektren folgendermaßen interpretieren:

Zunächst bestätigen sie die notwendige begriffliche Trennung zwischen „Ionenassoziat“ und „Ionendipol“, wie sie eingangs getroffen wurde. In den Spektren der aus Ionendipolen und BJERRUMSchen Ionenpaaren zusammengesetzten Ionenassoziate bleibt zwar ebenfalls die Absorptionsstärke $\int \epsilon d\tilde{\nu}$ der beiden Bandensysteme konstant, Maximum und Halbwertsbreite der Einzelbanden ändern sich jedoch deutlich mit Variation des Kations.

Die schon früher diskutierte Zuordnung der beobachteten Banden zu bestimmten Elektronenübergängen macht Schwierigkeiten und führt in jedem Fall zu Widersprüchen¹⁵. Die NO_2 -Gruppe besitzt eine Bande bei etwa $37\,000\text{ cm}^{-1}$, die einem $n_o \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet wird¹⁶. Außerdem sind in diesem Spektralgebiet die beiden längstwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des unsubstituierten Benzols zu erwarten, die durch Substituenteneinfluß und Ionisierung der OH -Gruppe stark nach langen Wellen verschoben sein müssen. Ob jedoch nicht durch Resonanzeffekte neue Übergänge möglich sind, die für das gesamte mesomere Elektronensystem des Anions charakteristisch sind, läßt sich bisher offenbar nicht ausschließen.

¹⁵ G. KORTÜM, Z. physik. Chem., Abt. B **42** (1939) 39; **43** (1939) 271; A. WENZEL, J. chem. Physics **22** (1954) 1623.

¹⁶ Vgl. J. MASON, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3904.

Aus der Tatsache, daß in unserem Fall Form, Höhe und Halbwertsbreite der Banden in allen vier Fällen praktisch übereinstimmen, muß man in jedem Fall den Schluß ziehen, daß stets der gleiche solvatisierte Chromophor Pi^- vorliegt, bei dem im Fall der Ionendipole ein Solvensmolekül durch ein Kation ersetzt ist. Ob die Verschiebung der Hauptbande nach kurzen Wellen mit abnehmendem Radius des Kations auf der zunehmenden Polarisierung des Chromophors und damit auf einem zunehmenden Anteil unpolarer Bindungsanteile (analog wie bei der undissoziierten Pikrinsäure) beruht, möge dahingestellt bleiben. Für diese Auffassung spricht die um eine Zehnerpotenz geringere Dissoziationskonstante des Assoziats gegenüber der der Perchlorate, obwohl bei letzteren die α -Parameter eher kleiner anzunehmen wären. Andererseits ist es durchaus möglich, die beobachteten Bandenverschiebungen mit Hilfe des FRANCK-CONDON-Prinzips dadurch zu deuten, daß mit der Elektronenanregung zwischenmolekulare Schwingungen zwischen Pi^- und dem Liganden (H_2O , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++}) gekoppelt sind, die zu einer Frequenzverschiebung der Bandenmaxima führen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie schulden wir für die Unterstützung dieser Arbeit unseren aufrichtigen Dank.

Zu einer Ableitung des Verteilungsgesetzes kleinster Fremdsbstanzmengen zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung

Von

MIROSLAV KYRŠ und ZENON STARČUK

Institut für Kernforschung der Tschechoslowakischen Akademie
der Wissenschaften, Prag

(Eingegangen am 8. Februar 1960)

N. RIEHL versuchte neuerlich die experimentell festgestellten Gesetzmäßigkeiten der gemeinsamen langsamen Kristallisation der Radium- und Bariumsalze aus übersättigten Lösungen zu erklären und generalisierte die schon früher¹ gegebene Formel für den Fall, daß die Ionen der Makro- und Mikrokomponente verschiedene Diffusionskoeffizienten haben². In der vorliegenden Mitteilung wollen wir auf bestimmte Unklarheiten der RIEHLSchen Theorie hinweisen.

Wir führen die folgende Bezeichnungsweise ein:

u_1, v_1 Zahl von Radium- bzw. Bariumionen, die sich in der Zeit t in dem Bruchteil der Kristalloberfläche befinden, in dem kinetischer Austausch stattfinden kann.

u_2, v_2 Zahl von Radium- bzw. Bariumionen, die sich in der Zeit t in dem Bruchteil der Kristalloberfläche befinden, wo kein kinetischer Austausch stattfindet

$$m_1 = u_1 + v_1; \quad z_1 = \frac{u_1}{v_1}; \quad u = u_1 + u_2$$

$$m_2 = u_2 + v_2; \quad z_2 = \frac{u_2}{v_2}; \quad v = v_1 + v_2.$$

¹ N. RIEHL, Z. physik. Chem., Abt. A **177** (1936) 224.

² N. RIEHL, Z. physik. Chem. Neue Folge **14** (1958) 361.

Der Übergang von unserer Bezeichnungweise zu den Symbolen der RIEHLSchen Theorie ist mit Hilfe folgender Identitäten gegeben:

$$v_1 + v_2 = dy; \quad u_1 + u_2 = dx$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{n_1}{n-n_1} = \frac{b}{y-b}$$

$$\frac{u_1}{v_1} = \lambda \frac{x}{y}; \quad \frac{u_2}{v_2} = \frac{x}{y}.$$

Für die Zusammenstellung der Ausgangsgleichung benützt RIEHL die „Mischungsregel“, ohne sich mit der Frage zu beschäftigen, ob diese Regel für den betreffenden Fall gilt. Die RIEHLSche Grundgleichung hat in unserer Transkription die folgende Form

$$\left(\frac{v}{u}\right)_R = \frac{1}{z_1} \frac{m_1}{m_1 + m_2} + \frac{1}{z_2} \frac{m_2}{m_1 + m_2}, \quad (1)$$

wobei RIEHL voraussetzt, daß z_1 und $z_2 \ll 1$.

Man kann aber beweisen, daß für $\left(\frac{v}{u}\right)$ allgemein gilt:

$$\left(\frac{v}{u}\right) = \frac{v_1 + v_2}{u_1 + u_2} = \frac{\frac{m_1}{m_2} (z_2 + 1) + (z_1 + 1)}{\frac{m_1}{m_2} z_1 (z_2 + 1) + z_2 (z_1 + 1)}. \quad (2)$$

Für z_1 und $z_2 \gg 1$ geht das Verhältnis (2) in die folgende Form über

$$\left(\frac{v}{u}\right)_{z \gg 1} = \frac{m_1 \frac{1}{z_1} + m_2 \frac{1}{z_2}}{m_1 + m_2}, \quad (3)$$

die der „Mischungsregel“ wirklich entspricht.

Für z_1 und $z_2 \ll 1$ nach der Voraussetzung der RIEHLSchen Theorie kann man die Gl.(2) folgendermaßen vereinfachen:

$$\left(\frac{v}{u}\right)_{z \ll 1} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 z_1 + m_2 z_2}. \quad (4)$$

Gl.(4) ist offensichtlich von der „Mischungsregel“ verschieden. Der relative Fehler, der durch die Verwendung der Gl.(1) statt der Formel (4) entsteht, kann durch folgendes Verhältnis ausgedrückt werden:

$$\Delta = \frac{\left(\frac{v}{u}\right)_R - \left(\frac{v}{u}\right)_{z \ll 1}}{\left(\frac{v}{u}\right)_{z \ll 1}}. \quad (5)$$

Aus der RIEHLSchen Theorie folgt, daß $z_1 = \lambda z_2$. Dann geht die Gl. (5) in die folgende Form über:

$$\Delta = \frac{\left(\frac{1}{\lambda} \frac{m_1}{m_2} + 1\right) \left(\lambda \frac{m_1}{m_2} + 1\right)}{\left(\frac{m_1}{m_2} + 1\right)^2} - 1. \quad (6)$$

In der Tab. 1 werden einige Zahlenwerte Δ für $\lambda = 5$ gegeben (System $BaCl_2-RaCl_2-H_2O$).

Tabelle 1

$\frac{m_1}{m_2}$	0,1	0,5	1	2	4	10
Δ	0,265	0,710	0,800	0,710	0,510	0,265

Die Werte $\frac{m_1}{m_2}$ für den Anfang der Kristallisation in den von RIEHL angegebenen Versuchen³ waren ≥ 4 . Aus der Tabelle sieht man, daß in solchen Fällen der Fehler kaum vernachlässigt werden kann.

Die angeführte Analyse zeigt, daß die Ausgangserwägungen von RIEHL richtig nicht durch die Formel (1) ausgedrückt werden können, sondern durch die Gl. (4), die in der RIEHLSchen Transkription die Form der „Mischungsregel“ für das Verhältnis $\left(\frac{dx}{dy}\right)$ und nicht $\left(\frac{dy}{dx}\right)$ hat:

$$\left(\frac{dx}{dy}\right) = \frac{x}{y} \frac{y-b}{y} + \lambda \frac{x}{y} \frac{b}{y}. \quad (4)$$

Diese Formel stimmt jedoch nicht mit den Ergebnissen der Experimente überein. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß auch die Ausgangsauffassung von RIEHL unbegründet ist. Darum können wir die Richtigkeit der logarithmischen Formel nicht erwarten, die RIEHL in seiner letzten Arbeit aus derselben Konzeption abgeleitet hat.

Zum Schluß wollen wir auf eine andere Theorie⁴ der diskutierten Erscheinungen hinweisen, die auf die Berücksichtigung der Konzentrationsgradienten in der Lösung gegründet ist.

³ H. KÄDING, R. MUMBAUER und N. RIEHL, Z. physik. Chem., Abt. A **161** (1932) 362.

⁴ S. J. BRESLER, „Radioaktivnyje elementy“ s. 118, 3. Ausg., Gos. izd. tech.-teor. lit., Moskau 1957.

Zur Deutung der Verteilung kleinster Fremdsbstanzmengen zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung

Von

N. RIEHL, R. SIZMANN und P. HIDALGO S. J.

Labor. für Technische Physik der Techn. Hochschule München

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 14. März 1960)

Es erscheint uns sehr wertvoll, daß M. KYRS und Z. STARČUK in der voranstehenden Arbeit einen Beitrag zur einwandfreien Analyse der bisherigen Deutungsversuche für das obengenannte Verteilungsgesetz geliefert haben. Wir haben in letzter Zeit ebenfalls einige Überlegungen und Experimente angestellt, um zu klären, ob für das Zustandekommen der Verteilung bei Kristallisation aus stark übersättigter Lösung der zeitliche Verlauf des kinetischen Austausches zwischen Kristalloberfläche und der unmittelbar angrenzenden Lösungsschicht eine Rolle spielt oder nur die Nachlieferung der Komponenten durch Diffusion in der ruhenden, dem Kristall benachbarten Grenzschicht der Lösung. Sollte allein der letztgenannte Vorgang für die Besonderheit der Verteilung bei Kristallisation aus übersättigter Lösung maßgebend sein, dann müßte hieraus der merkwürdige Tatbestand abzuleiten sein, daß nach Aufhebung der Übersättigung der Makrokomponente wir eine Gleichgewichtsverteilung der Mikrokomponente finden, obschon die vorangehenden Teilkristallisationen über lauter Ungleichgewichtszustände der Verteilung führen¹. S. J. BRESLER² hat eine solche Ableitung durchgeführt, jedoch beschränkt er sich auf den Fall, daß die Diffusionskoeffizienten der beiden Komponenten gleich oder nahezu gleich sind. Außerdem nimmt er die ganze Lösung als ruhend an. Die Annahme

¹ H. KÄDING, R. MUMBRAUER und N. RIEHL, Z. physik. Chem., Abt. A **161** (1932) 362.

² S. J. BRESLER, „Radioaktivnyje elementy“, 3. Ausg. Moskau 1957, S. 118.

einer unbegrenzt in die Lösung reichenden ruhenden Schicht entspricht aber nicht sonderlich gut den Versuchsbedingungen, unter denen wir seinerzeit gearbeitet haben. Wir haben uns jetzt eine abweichende Ableitung überlegt, die sich auch nur auf die Diffusionsvorgänge in der ruhenden Grenzschicht stützt, aber dieser Schicht eine begrenzte (und im Vergleich zur Gesamtlösung geringe) Dicke zuschreibt. Überdies berücksichtigten wir den allgemeinen Fall, daß die Diffusionskoeffizienten der Komponenten nicht gleich sind. Für den Fall einer Gleichheit der Diffusionskoeffizienten ergibt unsere Ableitung das gleiche Resultat wie die von BRESLER, bei Verschiedenheit der Diffusionskoeffizienten aber sind die beiden Ableitungen nicht gleichwertig, d. h., sie führen zu verschiedenen Ausdrücken für das Verteilungsgesetz. Um die Berechtigung dieser neuen Ableitung nachzuprüfen, haben wir Versuche in Aussicht genommen, von denen einige schon durchgeführt sind. Wir nehmen die klärenden Bemerkungen von M. KYRS und Z. STARČUK, die zur Revision der früheren Deutungsversuche zwingen, zum Anlaß, unsere neuen Ergebnisse zu veröffentlichen.

Ableitung des Verteilungsgesetzes für Kristallisation aus übersättigter Lösung

Voraussetzung: Geschwindigkeitsbestimmend für die Kristallisation der Makrokomponente und auch für den Einbau der Mikrokomponente ist die Diffusion der Komponenten durch die am Kristall adhärierende Grenzschicht der Lösung. An der Kristalloberfläche liegt Sättigungskonzentration der Makrokomponente vor. Die Konzentration der Mikrokomponente in der Lösung unmittelbar an der Kristalloberfläche ist im Gleichgewicht mit der Kristalloberfläche.

Bezeichnungen (vgl. Skizze in Abb. 1):

Mikrokomponente — 1.

Makrokomponente — 2.

Konzentration der Mikrokomponente in	{	anfängliche ...	c_{1Anf}
der Lösung außerhalb der Grenzschicht	{	laufende	c_1
Konzentration der Makrokomponente in	{	anfängliche ...	c_{2Anf}
der Lösung außerhalb der Grenzschicht	{	laufende	c_2
Sättigungskonzentration der Makrokomponente			c_{20}
Konzentration der Mikrokomponente in der Lösung unmittelbar an der Kristalloberfläche			c_{10}

Φ_1 und Φ_2 ist der Stofffluß der Komponenten zum Kristall; er ist identisch mit der in der Zeiteinheit sich abscheidenden Substanzmenge.

λ = Gleichgewichtskonstante für das Verhältnis von Mikro- und Makrokomponente zwischen Kristall und Lösung.

D_1 und D_2 = Diffusionskoeffizienten der Komponenten.

Gemäß der Voraussetzung scheiden sich die Komponenten auf dem Kristall im Gleichgewichtsverhältnis ab, d. h.

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \lambda \frac{c_{10}}{c_{20}}. \quad (1)$$

Die Änderung der Konzentrationen in der Lösung außerhalb der Grenzschicht gehorcht der Bedingung

$$\frac{dc_1}{dc_2} = \frac{\Phi_1}{\Phi_2}. \quad (2)$$

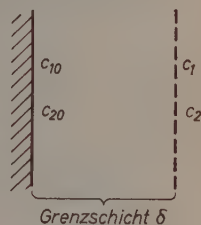


Abb. 1

Hierin weicht unsere Ableitung schon von der von BRESLER ab. Gl. (2) beruht nicht nur auf der Kontinuitätsbedingung (indem der Stofffluß aus der Grenzschicht in den Kristall dem Stofffluß aus der übrigen Lösung in die Grenzschicht gleichgesetzt wird), sondern auch auf der sehr plausiblen Annahme, daß das Volumen der Grenzschicht vernachlässigbar gegenüber dem der übrigen Lösung ist und daß in letzterer eine gleichmäßige, aber mit der Zeit laufend abnehmende Konzentration herrscht.

Nach dem 1. FICKSchen Diffusionsgesetz $\left(\Phi = -D \cdot F \cdot \frac{c_1 - c_{10}}{\delta} \right)$ ergibt sich ferner

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \frac{D_1}{D_2} \cdot \frac{c_1 - c_{10}}{c_2 - c_{20}}. \quad (3)$$

Hierin liegt wieder ein Unterschied gegenüber der BRESLERSchen Ableitung vor. BRESLER nimmt nämlich eine Änderung der Grenzschicht-Dicke im Verlauf der Kristallisation an, so daß die Grenzschicht sich allmählich immer weiter in die Lösung ausbreitet, während außerhalb der Grenzschicht die Konzentrationen unverändert bleiben (vgl. Abb. 28 in seiner Veröffentlichung). Bei BRESLER sind c_1 und c_2 feststehende Außenkonzentrationen (identisch mit unserem c_{1Anf} und c_{2Anf}), bei uns sind es laufende Konzentrationen. Die Ausdrücke $(c_1 - c_{10})$ und $(c_2 - c_{20})$ haben also bei uns eine andere physikalische

Bedeutung. — Das hier verwendete Bild von einer dünnen (oder zumindest begrenzten) ruhenden Grenzschicht und einer praktisch homogenen Hauptlösung mit laufend abnehmender Konzentration entspricht besser den Versuchsbedingungen, die wir seinerzeit beim Kristallisieren aus übersättigter Lösung hatten. (Auf die Verhinderung spontaner Durchmischung der Hauptlösung infolge Dichtveränderungen und Temperaturschwankungen wurde nämlich kein Wert gelegt.) — Die Berechtigung zur Annahme einer Grenzschicht begrenzter Dicke ergibt sich auch aus den Ergebnissen über Elektrolyt-Diffusion bei Überführungsketten, bei Diffusionspolarisation und insbesondere bei den schon seit langem vorliegenden Messungen der Auflösungsgeschwindigkeit von Salzen³.

Aus den Gln. (1), (2) und (3) ergibt sich die Differentialgleichung

$$\frac{dc_1}{c_1} = \frac{D_1}{D_2} \cdot \frac{\lambda \cdot dc_2}{\lambda (c_2 - c_{20}) + \frac{D_1}{D_2} c_{20}} \quad (4)$$

Durch Integration von den Anfangskonzentrationen c_{1Anf} und c_{2Anf} bis zu den laufenden, im beliebigen Stadium der Auskristallisation bestehenden Konzentrationen c_1 und c_2 erhält man

$$\ln \frac{c_1}{c_{1Anf}} = \frac{D_1}{D_2} \ln \frac{\lambda (c_2 - c_{20}) + \frac{D_1}{D_2} c_{20}}{\lambda (c_{2Anf} - c_{20}) + \frac{D_1}{D_2} c_{20}} \quad (5)$$

Vergleich mit der Erfahrung

I. Kristallisation bei veränderlicher Übersättigung

1. Es gibt zahlreiche Mischkristallsysteme, bei denen die Diffusionskoeffizienten D_1 und D_2 sich sehr wenig unterscheiden⁴. Bei *Ra*- und *Ba*-Salzen als Mischkristallkomponenten fanden RIEHL und WIRTHS sogar überhaupt keinen experimentell erfaßbaren Unterschied der Diffusionskoeffizienten. Auch bei zahlreichen anderen Komponentenpaaren gilt — selbst bei großem Unterschied der Masse der Ionen — das gleiche. Wesentliche Unterschiede der D -Werte treten meist nur dann auf, wenn die zu vergleichenden Ionen verschiedene Ladung

³ W. NERNST, Z. physik. Chem. **47** (1904) 52; E. BRUNNER, ibid. **47** (1904) 56.

⁴ N. RIEHL und G. WIRTHS, Z. physik. Chem. **194** (1944) 97; N. RIEHL, Z. physik. Chem. Neue Folge **14** (1958) 361.

haben. — Für den Fall $D_1 = D_2$, d. h. etwa bei $Ra-Ba$ -Salzen ergibt sich aus Gl. (5)

$$c_{10} = \frac{c_{1Anf} \cdot c_{20}}{\lambda (c_{2Anf} - c_{20}) + c_{20}} \quad (6)$$

Alle Größen auf der rechten Seite dieser Gleichung bleiben während des Kristallisationsvorganges unverändert. Somit ist auch die Konzentration c_{10} der Mikrokomponente unmittelbar vor der Kristalloberfläche konstant, d. h. in den früher gewachsenen Teilen des Kristalls ist das Verhältnis von Mikro- zu Makrokomponent das gleiche wie in den später gewachsenen. Dieses Verhältnis ist gleich dem Stofffluß-Verhältnis $\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \lambda \cdot \frac{c_{10}}{c_{20}}$. Das entspricht genau den experimentellen Ergebnissen bei langsamer Kristallisation von $Ra-Ba$ -Salzen aus übersättigter Lösung.

Man sieht, daß für den Fall $D_1 = D_2$ unsere Ableitung dasselbe Resultat liefert, wie die von BRESLER. Wenn wir mit BRESLER den Übersättigungsgrad $\xi = \frac{c_{2Anf}}{c_{20}}$ einführen, so erhalten wir aus (6) die mit seiner Gleichung identische Beziehung

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \lambda \cdot \frac{c_{10}}{c_{20}} = \frac{c_{1Anf}}{c_{2Anf}} \cdot \frac{\lambda \cdot \xi}{\lambda (\xi - 1) + 1} \quad (6a)$$

2. Für den Fall $D_1 \neq D_2$ erhalten wir aus der allgemein gültigen Gl. (5) die Beziehung

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \lambda \cdot \frac{D_1}{D_2} \cdot \frac{c_{1Anf}}{c_{2Anf}} \cdot \xi \frac{[\lambda (\eta - 1) + D_1/D_2]^{D_1/D_2 - 1}}{[\lambda (\xi - 1) + D_1/D_2]^{D_1/D_2}} \quad (7)$$

wo $\eta = \frac{c_2}{c_{20}}$ ist. (Die Größe η ist — im Gegensatz zu ξ — eine veränderliche Größe, da c_2 während des Kristallisationsvorganges abnimmt. Am Anfang der Kristallisation ist $\eta \equiv \xi = \frac{c_{2Anf}}{c_{20}}$, am Ende wird $\eta = \frac{c_{20}}{c_{20}} = 1$.)

Man erkennt aus Gl. (7), daß im Fall $D_1 \neq D_2$ der gewachsene Kristall inhomogen in bezug auf seinen Gehalt an der Mikrokomponente sein muß. (Setzen wir beispielshalber $D_1/D_2 = 1,13$, $\lambda = 2$ und $\xi = 3$, so ergibt sich, daß die zuerst gewachsene Partie des Kristalls um 22% mehr Mikrokomponente enthält als die zuletzt gewachsene.) Es besteht hier also kein Gleichgewicht in bezug auf die Mikrokomponente zwischen Kristall und Endlösung.

Es fragt sich, auf welche Mischkristallssysteme das Verteilungsgesetz nach Gl. (7) praktisch angewandt werden kann. Wie schon erwähnt, ist der Fall $D_1 \neq D_2$ bei Salz-Mischkristallen selten. Zu erwarten wäre er wohl bei Mischkristallen von dem Typ, wie er beim Einbau von beispielsweise *Pb* oder *Tl* in Alkalihalogenid-Kristalle vorliegt. Nach den bisher bekannten Ergebnissen dürfte sich hier ein *Cl*-Komplex der Mikrokomponente aus der Lösung in den Kristall einbauen⁵. In einem solchen Fall (wie überhaupt in den Fällen der „anormalen Mischkristalle“) sollten die Unterschiede der Diffusionskoeffizienten recht groß sein und man hätte das Verteilungsgesetz nach Gl. (7) anzuwenden.

Außerdem aber ist auch bei *organischen* Mischkristallen (speziell bei Molekülkristallen) zu erwarten, daß beträchtliche Unterschiede der Diffusionskoeffizienten von Mikro- und Makrokomponente auftreten. Wir haben daher das System Anthracen (als Makrokomponente) und Tetracen (als Mikrokomponente) gewählt, um die Anwendbarkeit der Gl. (7) zu überprüfen (vgl. Abschnitt „Neue Versuche“).

II. Kristallisation bei gleichbleibender Übersättigung

Versuche dieser Art haben seinerzeit RIEHL und KÄDING an *Ra*—*Ba*-Salzen durchgeführt⁶, wobei die gleichbleibende Übersättigung durch gleichmäßige Eindunstung der Lösung erzeugt wurde. Bei genügend langsamer Eindunstung stellte sich stets ein völliges Gleichgewicht (in bezug auf die Verteilung der Mikrokomponente) zwischen jeweiliger Kristalloberfläche und jeweiliger Lösung ein. Der Endkristall enthielt — infolge allmählicher Verarmung der Lösung an *Ra* — im Innern mehr *Ra* als außen; es stellte sich also kein Gleichgewicht zwischen dem gesamten Endkristall und Endlösung ein. Es ergab sich ein unter diesen Umständen zu erwartendes logarithmisches Verteilungsgesetz der Mikrokomponente zwischen Endlösung und Endkristall. — Wurde aber die (zeitlich konstante) Eindunstungsgeschwindigkeit genügend groß gemacht, so ergab sich zwar wieder das logarithmische Verteilungsgesetz, jedoch hatte jetzt die Verteilungskonstante λ kleinere Werte. Bei genügend großer Eindunstungsgeschwindigkeit war also die Zeit zu kurz für eine Gleichgewichtsverteilung der Mikrokomponente zwischen jeweiliger Kristalloberfläche und Lösung.

⁵ Vgl. O. HAHN, „Angewandte Radiochemie“ 1936.

⁶ N. RIEHL und H. KÄDING, Z. physik. Chem., Abt. A 149 (1930) 180.

Die Ableitung des logarithmischen Verteilungsgesetzes für diesen Fall erfolgte seinerzeit ohne direkte Berücksichtigung der Diffusion in der ruhenden Grenzschicht. Es lohnt sich daher, jetzt die Ableitung unter Berücksichtigung dieses Prozesses durchzuführen, um so mehr, als — wie weiter unten ersichtlich — man hieraus etwas weitergehende Aussagen erhält als aus der früheren, einfacheren Ableitung.

Wir verwenden hierzu wiederum die Ausgangsansätze (1) und (3) in unveränderter Form. Den Ansatz (2) verändern wir insofern, als wir statt der jeweiligen Konzentrationen c_1 und c_2 die jeweiligen Gesamtmengen m_1 und m_2 der Mikro- und Makrokomponente in Lösung (außerhalb der Grenzschicht) einführen.

Man erhält dann statt Gl. (2):

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \frac{dm_1}{dm_2}, \quad (8)$$

wo $\frac{m_1}{v} = c_1$ und $\frac{m_2}{v} = c_2$.

Bezeichnet man die Übersättigung der Makrokomponente wieder mit $\xi = \frac{c_{2\text{anf}}}{c_{20}}$, so erhält man aus (1) und (3)

$$c_{10} = c_1 \cdot \frac{D_1}{D_2} \cdot \frac{1}{\lambda(\xi - 1) + D_1/D_2}, \quad (9)$$

wobei $\frac{D_1}{D_2} \cdot \frac{1}{\lambda(\xi - 1) + D_1/D_2} = K$ gesetzt werden möge.

Aus (8), (1) und (9) erhält man

$$\frac{dm_1}{dm_2} = \lambda \frac{c_{10}}{c_{20}} = \lambda \cdot \frac{c_1}{c_2} \cdot K \cdot \xi = \frac{m_1}{m_2} \cdot \lambda \cdot K \cdot \xi$$

oder

$$\ln \frac{m_1(\text{Anfang})}{m_1(\text{Ende})} = \lambda \cdot K \cdot \xi \cdot \ln \frac{m_2(\text{Anfang})}{m_2(\text{Ende})}. \quad (10)$$

Das ist das experimentell gefundene logarithmische Verteilungsgesetz bei Kristallisation durch gleichmäßige Eindunstung. Statt der für Gleichgewicht geltenden Verteilungskonstante λ , die nur im Fall genügend langsamer Eindunstung herauskam, erscheint hier eine effektive Verteilungskonstante

$$\lambda \cdot K \cdot \xi = \lambda \cdot \xi \cdot \frac{1}{\lambda(\xi - 1) + D_1/D_2} \cdot \frac{D_1}{D_2} = \lambda_{\text{eff}}, \quad (11)$$

in der die Diffusionsvorgänge in der Grenzschicht berücksichtigt sind, so daß der Einfluß des Übersättigungsgrades und somit der Eindunstungsgeschwindigkeit zum Ausdruck kommt. Gl. (10) gilt also für jede beliebige Eindunstungsgeschwindigkeit.

Man kann durch Anwendung der Gl. (10) auf die früheren Eindunstungsversuche⁷ mit *Ra—Ba*-Bromid ausrechnen, daß dort bei der schnellsten Eindunstung bei 25 °C eine stationäre Übersättigung von 7,5% vorlag, bei 85 °C eine solche von höchstens 20%.

III. Neue Versuche

Die Versuche zur Prüfung der Gl. (7), die für den Fall $D_1 \neq D_2$ gültig sein soll, wurden am Mischkristallsystem Anthracen (als Makrokomponente) + Tetracen (als Mikrokomponente) durchgeführt.

Die Kristallisation erfolgte aus benzolischer Lösung bei Zimmertemperatur (25 °C). Der Tetracen-Gehalt in den Kristallen wurde durch Ermittlung der Intensität der grünen Tetracen-Fluoreszenz festgestellt. (Zur Eichung diente eine Anthracen—Tetracen-Mischkristallreihe mit definierten Tetracen-Gehalten.) Die Tetracen-Gehalte lagen im Bereich 0,01 bis 0,75 Mikrogramm Tetracen pro

Tabelle 1. Kristallisation von Anthracen—Tetracen aus benzolischer Lösung bei verschiedenen Anfangsübersättigungen ξ
($D_1/D_2 = 0,88$)

ξ	Anfangsübersättigung in %	λ
1,65	65	1,91
1,9	90	1,95
1,87	87	1,95
3,2	220	1,93
3,6	260	1,95
4,72	372	1,93

Gramm Anthracen. Bereits ein Unterschied von 3% im Tetracen-Gehalt der Kristalle ist an der Änderung des Fluoreszenz-Spektrums zu erkennen. (Reinste Anthracen-Kristalle leuchten tief violett, mit steigendem Tetracen-Gehalt geht das Leuchten in gelbliches Grün über.) Es wurden zwei Typen von Versuchen durchgeführt:

1. Kristallisation aus anfänglich übersättigter Lösung, wobei die Übersättigung von dem anfänglichen Wert bis auf den Wert Null absank.

⁷ N. RIEHL und H. KÄDING, l. c.

2. Kristallisation durch gleichmäßige Eindunstung der Lösung, d. h. unter Aufrechterhaltung einer konstanten Übersättigung.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der erstgenannten Versuchsreihe angeführt. — Da beim System Tetracen—Anthracen die Diffusionskoeffizienten von Mikro- und Makrokomponente deutlich verschieden sind ($D_{\text{Tetracen}}/D_{\text{Anthracen}} = D_1/D_2 = 0,88$), so müssen wir in diesem Fall die Gültigkeit der Gl. (7) und nicht die der Gl. (6a) erwarten. Wenn Gl. (7) zutrifft, dann muß der Wert λ , der sich bei Versuchen mit verschiedener Anfangsübersättigung ξ ergibt, stets derselbe sein. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, ergibt das Experiment tatsächlich eine sehr befriedigende Konstanz des Wertes λ (Abweichung nur $\pm 1\%$).

Tabelle 2. Kristallisation von Anthracen—Tetracen durch gleichmäßige Eindunstung der benzolischen Lösung
($D_1/D_2 = 0,88$)

Eindunstungsgeschwindigkeit in Gramm Benzol pro Stunde	λ_{eff}	Berechnete stationäre Übersättigung in %
0,7	1,95	0
3,7	1,82	6
6,5	1,67	15
11	1,55	25

Bei den Eindunstversuchen (zweitgenannte Versuchsreihe) wurde ein trockener und sauerstofffreier Stickstoffstrom über die benzolische Lösung geleitet. In Tab. 2 sind die Ergebnisse dargestellt. In Spalte 2 sind die gefundenen Werte von λ_{eff} angegeben. Bei sehr langsamer Eindunstung finden wir tatsächlich einen Verteilungskoeffizienten λ_{eff} , der mit dem aus Tab. 1 erhaltenen λ -Wert übereinstimmt. Hieraus kann man schließen, daß es sich hier um den wahren, dem Gleichgewicht entsprechenden Wert der Verteilungskonstante handelt. Bei höheren Eindunstungsgeschwindigkeiten nimmt λ_{eff} erwartungsgemäß ab. Aus den gefundenen λ_{eff} -Werten kann man nach Gl. (11) die zu jeder Eindunstungsgeschwindigkeit gehörende stationäre Übersättigung ausrechnen (Spalte 3).

Zur Thermodynamik der Grenzflächen

Von

G. SANDSTEDE*

Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Frankfurt am Main

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 13. November 1959)

Zusammenfassung

Ein System mit einer Grenzfläche wird allgemein beschrieben. Die Grenzfläche wird als Phase mit einem gewissen Substanzinhalt betrachtet; daraufhin werden die charakteristischen Funktionen der Grenzflächenphase in Abhängigkeit von der Grenzfläche oder der Grenzflächenspannung ermittelt. Nach dem Einführen der (auf die Flächeneinheit bezogenen) spezifischen Größen werden die spezifischen Überschußgrößen, die den Volumenphasenanteil nicht enthalten, definiert. Bei allen Definitionen werden insbesondere die Bedingungen beachtet, unter denen die verschiedenen Größen eingeführt werden können. Als Grundlage für die thermodynamische Behandlung von speziellen Grenzflächenvorgängen wie Adsorption, Benetzung usw. werden schließlich die Änderungen der thermodynamischen Funktionen bei einer physikalischen Grenzflächenreaktion im allgemeinen festgestellt.

Der Begriff Grenzflächenthermodynamik wird in einem engeren und in einem weiteren Sinne gebraucht. Im ersten Fall handelt dieses Gebiet von der Charakterisierung der Grenzflächen durch thermodynamische Zustandsfunktionen und gewisse intensive Parameter, im zweiten Fall schließt der Begriff auch die thermodynamische Behandlung der physikalischen Grenzflächenreaktionen ein. Solche Reaktionen sind Gasadsorption, Benetzung, Adsorption aus Lösungen, Spreitung, Adhäsion und andere. Als Grundlage für deren energetische Untersuchung soll im folgenden die Thermodynamik

* Jetzt: Battelle-Institut, Frankfurt am Main.

der Grenzflächen im engeren Sinne behandelt werden; die resultierenden Gleichungen können später auf spezielle Reaktionen angewendet werden.

1. Das System mit einer Grenzflächenphase

An der Grenze zweier Phasen sind die Werte der Wechselwirkungskräfte zwischen molekularen Teilchen verschieden von denen in den Volumenphasen. Das gilt sowohl für Phasen, die sich durch den Aggregatzustand ihres Substanzinhaltes, als auch für solche, die sich nur

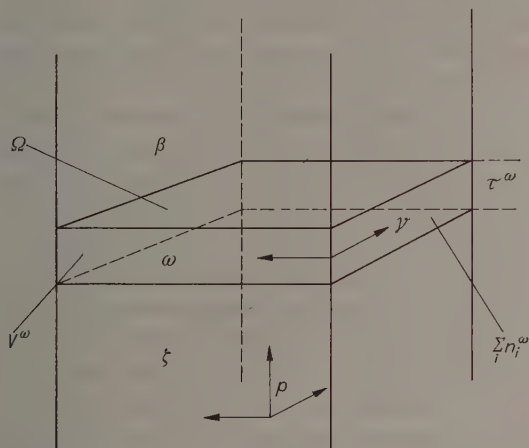


Abb. 1. Grenzflächenphase ω — zwischen den Volumphasen β und ζ — mit der Grenzflächenspannung γ , der Fläche Ω , der Dicke τ^ω und dem Volumen V^ω

durch ihre chemische Zusammensetzung unterscheiden. Infolge der andersartigen Kräfteverteilung ist die Phasengrenze keine unendlich dünne Trennfläche. Als allgemeines Modell für ein System mit Grenzfläche möge Abb. 1 dienen. Zwischen zwei homogenen Volumenphasen β und ζ beliebiger Art befindet sich ein inhomogenes Gebiet, das durch zwei ebene Flächen so begrenzt wird, daß die Phasen β und ζ bis an die Flächen heran homogen sind. Dieses inhomogene Gebiet, das die Grenzfläche darstellt, hat eine endliche Ausdehnung sowohl in der horizontalen als auch in der vertikalen Richtung und kann somit als gesonderte Phase angesprochen werden. Es soll mit Grenzflächenphase ω benannt werden.

Die Betrachtung der Grenzfläche als einer gesonderten Phase wurde von J. D. VAN DER WAALS und G. BAKKER¹, J. E. VERSCHAFFELT² und E. A. GUGGENHEIM³ eingeführt und ist physikalisch verständlicher als die Behandlung von J. W. GIBBS⁴, der die Eigenschaften der Grenzfläche — also auch den Substanzinhalt — auf eine mathematische Trennfläche bezog. Da die Zustandsgrößen der Grenzflächenphase von denjenigen der Nachbarphasen abhängen, ist sie eine „nichtautonome“ Phase — R. DEFAY und I. PRIGOGINE⁵. Im Gleichgewicht darf man aber die Grenzflächenphase wie eine autonome Phase behandeln. Die Bezeichnung „Phase“ für eine Grenzfläche ist also berechtigt und insofern sinnvoll, als sie zum Ausdruck bringt, daß zu den Eigenschaften der Grenzfläche auch der Substanzinhalt gehört.

Die Grenzflächenphase ω besteht also aus der Substanzmenge $\sum_i n_i^\omega$ und hat den Flächeninhalt Ω , das Volumen V^ω und die mittlere Dicke $\tau^\omega = V^\omega/\Omega$. Da τ^ω sehr klein ist — kleiner als 100 Å —, spricht man von der Grenzfläche. Dieser Name schließt den Begriff Oberfläche für die Grenzfläche eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit gegen den Gasraum ein. In dem betrachteten System möge chemisches, thermisches und mechanisches Gleichgewicht herrschen. Mithin kann angenommen werden, daß das chemische Potential μ_i , die Temperatur T und der Druck p überall gleich sind. Hiermit soll nicht zum Ausdruck gebracht werden, daß dies tatsächlich zutrifft. Wegen der geringen Dicke der Grenzflächenphase hat man mit thermodynamischen Schwankungserscheinungen zu rechnen. Wenn man jedoch die angegebenen Parameter mit Meßwerten identifiziert, die ja Mittelwerte über eine größere Zeitspanne darstellen, so darf man die Gesetze der Thermodynamik anwenden.

Das Besondere an der Grenzflächenphase ist nun, daß in der Grenzfläche ein zusätzlicher „Druck“ herrscht, den man als Spannung an Flüssigkeitsoberflächen unmittelbar messen kann. Diese Größe wird Grenzflächenspannung γ genannt und ist an allen Phasengrenzen wirksam. Sie kann entweder als Kraftkoeffizient oder als Druckkoeffizient — auf Grund der LAPLACESchen Gleichung¹ — oder auch als Arbeitskoef-

¹ G. BAKKER, „Kapillarität und Oberflächenspannung“ in Wien-Harms, Handb. d. Exper.-Physik Bd. 6, Akad. Verlagsges. Leipzig (1928).

² J. E. VERSCHAFFELT, Bull. cl. Sci. Akad. roy. Belgique 22 (1936) No. 4.

³ E. A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 397.

⁴ J. W. GIBBS, Collected Works I, Longmans (1928).

⁵ R. DEFAY und I. PRIGOGINE, Tension superficielle et adsorption, Liège (1951).

fizient definiert werden. Während bei Abwesenheit von äußeren Kraftfeldern in einer Volumenphase als Arbeitskoordinate nur das Volumen und als Arbeitskoeffizient der negative Druck zu berücksichtigen sind, existiert bei einer Grenzflächenphase offensichtlich noch eine weitere Arbeitskoordinate, nämlich die Grenzfläche. Somit kann γ als zugehöriger Arbeitskoeffizient definiert werden. Die Grenzflächenspannung soll deshalb auch als „spezifische Grenzflächenarbeit“ bezeichnet werden. Diese Definition schließt zwanglos die Feststoffgrenzflächen ein, während man sich eine „Spannung“ bei diesen schlecht vorstellen kann. Die Frage der statistischen Interpretation der Grenzflächenspannung soll nicht berührt werden.

Streng genommen gelten die folgenden Gleichungen nur für ebene Grenzflächen. E. A. GUGGENHEIM³ hat jedoch allgemein gezeigt, daß sie auch für gekrümmte Grenzflächen gültig sind, solange der Krümmungsradius groß gegen die Dicke der Grenzflächenphase ist. Bei Kristallen trifft dies allerdings an den Ecken und Kanten nicht zu. Wenn man als flächenspezifische Grenzflächengrößen Meßwerte angibt, die über die Kanten und Flächen gemittelt sind, so müßten diese grundsätzlich eine Funktion der Korngröße sein. S. BRUNAUER⁶ konnte jedoch zeigen, daß bei Korngrößen von $0,1 \mu$ noch keine Vergrößerung der spezifischen Oberflächenenergie verschiedener Feststoffe auftritt. Zu beachten ist jedoch, daß die Werte der spezifischen Größen von der Art der Kristallfläche abhängig sind.

2. Gewinnung der charakteristischen Funktionen der Grenzflächenphase

Als erste der für jede Grenzflächenphase geltenden thermodynamischen Funktionen wird die innere Energie betrachtet. Die verallgemeinerte GIBBSsche Hauptgleichung, nach R. HAASE⁷,

$$dU = TdS + \sum_{\nu} L_{\nu} dl_{\nu} + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1)$$

– worin U die innere Energie, S die Entropie, l_{ν} eine Arbeitskoordinate und L_{ν} der zugehörige Arbeitskoeffizient sind – gilt für jede beliebige Phase und soll auf die Grenzflächenphase angewendet werden, indem die Zustandsgrößen mit dem Index ω versehen werden. Auf Grund des im vorigen Abschnitt Gesagten gilt für die Grenzflächenphase:

$$\sum_{\nu} L_{\nu} dl_{\nu} = -pdV^{\omega} + \gamma d\Omega. \quad (2)$$

⁶ S. BRUNAUER, Preprints II Ind. Int. Cong. Surf. Activity, London III (1957) 15.

⁷ R. HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verlag (1956).

Kombiniert man diese Gleichung mit Gl. (1), so entsteht:

$$dU^\omega = TdS^\omega - pdV^\omega + \gamma d\Omega + \sum_i \mu_i dn_i^\omega. \quad (3)$$

Durch „Integration“ wird daraus als innere Energie erhalten:

$$U^\omega = TS^\omega - pV^\omega + \gamma\Omega + \sum_i \mu_i n_i^\omega. \quad (4)$$

Von dieser Gleichung ausgehend sollen nun die anderen Funktionen der Grenzflächenphase ermittelt werden.

Die Anwendung der HELMHOLTZschen Definition $F = U - TS$ ergibt für die freie Energie einer Grenzflächenphase:

$$F^\omega = -pV^\omega + \gamma\Omega + \sum_i \mu_i n_i^\omega. \quad (5)$$

Wendet man die Definition der Enthalpie der Volumphasen $H = U + pV$ auch auf die Grenzflächenphase an, so erhält man:

$$H^\omega = TS^\omega + \gamma\Omega + \sum_i \mu_i n_i^\omega. \quad (6)$$

Aus dieser Enthalpie der Grenzflächenphase gewinnt man unter Anwendung der GIBBSschen Definition $G = H - TS$ dann

$$G^\omega = \gamma\Omega + \sum_i \mu_i n_i^\omega \quad (7)$$

für die freie Enthalpie der Grenzflächenphase.

Die vier Funktionen U^ω , F^ω , H^ω , G^ω sollen ω -Funktionen genannt werden, um sie von den weiterhin definierbaren γ -Funktionen unterscheiden zu können. Diese werden deshalb definiert, um auch die Abhängigkeit der Zustandsfunktionen von γ zu erhalten (siehe unten). Der Weg dahin führt über die Subtraktion des Terms $\gamma\Omega$ von der inneren Energie U^ω . Die γ -Energie ist also gegeben durch:

$$U^\gamma = U^\omega - \gamma\Omega. \quad (8)$$

Mit Gl. (4) entsteht:

$$U^\gamma = TS^\omega - pV^\omega + \sum_i \mu_i n_i^\omega. \quad (9)$$

Nach Anwendung der HELMHOLTZschen Definition $F = U - TS$ ergibt sich hieraus für die freie γ -Energie der Grenzflächenphase

$$F^\gamma = -pV^\omega + \sum_i \mu_i n_i^\omega \quad (10)$$

bzw. mit Gl. (5):

$$F^\gamma = F^\omega - \gamma\Omega. \quad (11)$$

Ferner resultiert unter Anwendung der Enthalpie-Definition $H = U + pV$ auf Gl.(9) für die γ -Enthalpie der Grenzflächenphase

$$H^\gamma = TS^\omega + \sum_i \mu_i n_i^\omega \quad (12)$$

bzw. mit Gl.(6) und (4):

$$H^\gamma = H^\omega - \gamma\Omega, \quad (13)$$

$$H^\gamma = U^\omega + pV^\omega - \gamma\Omega. \quad (14)$$

Mit der GIBBSSchen Definition $G = H - TS$ wird aus Gl.(12) für die freie γ -Enthalpie der Grenzflächenphase erhalten:

$$G^\gamma = \sum_i \mu_i n_i^\omega. \quad (15)$$

Mit Gl.(7) bzw. Gl.(5) bekommt man noch die beiden Beziehungen:

$$G^\gamma = G^\omega - \gamma\Omega, \quad (16)$$

$$G^\gamma = F^\omega + pV^\omega - \gamma\Omega. \quad (17)$$

Um die Differentiale der Funktionen zu bilden, geht man von der Gleichung für dU^ω aus. Wird die HELMHOLTZsche Gleichung $F = U - TS$ differenziert und Gl.(3) eingesetzt, so entsteht

$$dF^\omega = -S^\omega dT - pdV^\omega + \gamma d\Omega + \sum_i \mu_i dn_i^\omega \quad (18)$$

für das Differential der freien Energie der Grenzflächenphase. Die Differentiation der Enthalpie-Definitionsgleichung $H = U + pV$ ergibt nach Einsetzen von Gl.(3)

$$dH^\omega = TdS^\omega + V^\omega dp + \gamma d\Omega + \sum_i \mu_i dn_i^\omega \quad (19)$$

als Differential der Enthalpie, während man das Differential der freien Enthalpie durch Differenzieren der GIBBSSchen Gleichung $G = H - TS$ und Einsetzen von Gl.(19) erhält:

$$dG^\omega = -S^\omega dT + V^\omega dp + \gamma d\Omega + \sum_i \mu_i dn_i^\omega. \quad (20)$$

Als Differential der γ -Energie wird durch Differentiation von Gl.(8) und Einsetzen von Gl.(3) gewonnen:

$$dU^\gamma = TdS^\omega - pdV^\omega - \Omega d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\omega. \quad (21)$$

Wird Gl.(11) differenziert und Gl.(18) eingesetzt, so folgt das Differential der freien γ -Energie:

$$dF^\gamma = -S^\omega dT - p dV^\omega - \Omega d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\omega. \quad (22)$$

Weiterhin resultiert das Differential der γ -Enthalpie durch Differentiation von Gl.(13) und Einsetzen von Gl.(19)

$$dH^\gamma = T dS^\omega + V^\omega dp - \Omega d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\omega \quad (23)$$

und aus Gl.(16) und (20) noch

$$dG^\gamma = -S^\omega dT + V^\omega dp - \Omega d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\omega \quad (24)$$

als Differential der freien γ -Enthalpie. Schließlich wird die GIBBS-DUHEM-Gleichung für die Grenzflächenphase erhalten, indem Gl.(4) differenziert und mit Gl.(3) verglichen wird:

$$0 = S^\omega dT - V^\omega dp + \Omega d\gamma + \sum_i n_i^\omega d\mu_i. \quad (25)$$

Aus Gl.(3) und (18) bis (24) ist folgender Satz (26a–h) der beschriebenen Funktionen zu entnehmen:

$$\begin{aligned} U^\omega &= U^\omega(S^\omega, V^\omega, \Omega, n_i^\omega) & U^\gamma &= U^\gamma(S^\omega, V^\omega, \gamma, n_i^\omega) \\ F^\omega &= F^\omega(T, V^\omega, \Omega, n_i^\omega) & F^\gamma &= F^\gamma(T, V^\omega, \gamma, n_i^\omega) \\ H^\omega &= H^\omega(S^\omega, p, \Omega, n_i^\omega) & H^\gamma &= H^\gamma(S^\omega, p, \gamma, n_i^\omega) \\ G^\omega &= G^\omega(T, p, \Omega, n_i^\omega) & G^\gamma &= G^\gamma(T, p, \gamma, n_i^\omega). \end{aligned} \quad (26a-h)$$

Die ω -Funktionen hängen also zusätzlich zu Volumenphasen-Parametern noch von der Grenzfläche Ω ab, während die γ -Funktionen noch von der spezifischen Grenzflächenarbeit γ abhängig sind. Da alle angeführten thermodynamischen Potentiale Zustandsfunktionen sind, können von ihnen die totalen Differentiale gebildet werden. Dadurch ist man in der Lage, alle Variablen durch partielle Differentialquotienten zu bestimmen, indem man die Koeffizienten in den totalen Differentialen mit denjenigen in Gl.(3) und (18) bis (24) vergleicht. Im weiteren sollen die Größen U^γ und F^γ unberücksichtigt bleiben.

Aus dem Satz (26a–h) ist ersichtlich, daß die Zahl der charakteristischen Funktionen in der Grenzflächenthermodynamik doppelt so groß ist wie bei den Volumenphasen, wie schon von E. A. GUGGEN-

HEIM⁸ angegeben wurde. Die freie Energie der Grenzflächenphase — Gl.(5) — erhält E. A. GUGGENHEIM³ dadurch, daß er in der Gl.(18) entsprechenden Gleichung für die Volumenphase den Term $\gamma d\Omega$ hinzufügt und dann „integriert“. Als freie Enthalpie definiert E. A. GUGGENHEIM³ danach die freie γ -Enthalpie, und zwar durch Gl.(17). T. L. HILL⁹ definiert als freie Enthalpie eines Adsorbats die freie γ -Enthalpie durch Gl.(15). Als Enthalpie wird von H. H. ROWLEY und W. B. INNES¹⁰ die γ -Enthalpie durch Gl.(14) definiert. W. D. HARKINS¹¹ benutzt als Definition der freien Enthalpie sowohl $G^\omega = F^\omega + pV^\omega$ als auch die Gl.(17) (die freie γ -Enthalpie). Als Enthalpie verwendet W. D. HARKINS¹¹ nur H^ω . H.-D. OHLENBUSCH¹² benutzt die freie Enthalpie G^ω . T. L. HILL^{13,14} und D. H. EVERETT¹⁵ betrachten ein adsorbiertes Gas als eine gesonderte Phase und verwenden in ihrer Thermodynamik der Adsorption je vier der in (26a–h) zusammengestellten Funktionen mit dem Spreitungsdruck an Stelle von γ .

3. Spezifische Größen der Grenzflächenphase

Um die extensiven Grenzflächengrößen verschiedener Stoffe vergleichen zu können, bezieht man sie auf die (Grenz-)Flächeneinheit. Eine extensive Größe soll allgemein mit C^ω bezeichnet werden. Es lassen sich die spezifischen Grenzflächengrößen κ^ω definieren durch:

$$(\partial C^\omega / \partial \Omega)_{T, p, \gamma, \mu_i} = C^\omega / \Omega = \kappa^\omega. \quad (27)$$

Die intensiven Variablen T, p, γ, μ_i müssen konstant gehalten werden, da sich sonst die Funktionen bei der „Aufteilung“ der Grenzfläche ändern würden. Man erhält die spezifischen Größen also entweder durch Division von Gl.(4) bis (7), (12) und (15) durch Ω oder von Gl.(3) und (18) bis (24) durch $d\Omega$, wobei Gl.(27) — Konstanthaltung

⁸ E. A. GUGGENHEIM, Modern Thermodynamics, Methuen, London (1933) chap. 12.

⁹ T. L. HILL, J. chem. Physics 17 (1949) 520.

¹⁰ H. H. ROWLEY and W. B. INNES, J. phys. Chem. 46 (1942) 537.

¹¹ W. D. HARKINS, The Physical Chemistry of Surface Films. Reinhold Publ. Corp. N. Y. (1952).

¹² H.-D. OHLENBUSCH, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 60 (1956) 603.

¹³ T. L. HILL, J. chem. Physics. 18 (1950) 246.

¹⁴ T. L. HILL, Trans. Faraday Soc. 47 (1951) 376.

¹⁵ D. H. EVERETT, Trans. Faraday Soc. 46 (1950) 453.

der intensiven Variablen – anzuwenden ist. Außerdem ergeben sich auf diese Weise die Grenzflächenkonzentration $\Gamma_i = n_i^w/\Omega$, die Dicke der Grenzflächenphase $\tau^w = V^w/\Omega$ und die spezifische Grenzflächenentropie $\sigma^w = S^w/\Omega$.

Auf die angegebene Weise werden nun die Gleichungen für die spezifischen Größen gebildet. So resultiert

$$\varphi^w = \gamma - p\tau^w + \sum_i \mu_i \Gamma_i \quad (28)$$

für die spezifische freie Grenzflächenenergie. Diesen Zusammenhang mit der Grenzflächenspannung hat F. O. KOENIG¹⁶ gezeigt. Weiterhin gewinnt man für die spezifische Grenzflächenenergie

$$\varepsilon^w = T\sigma^w - p\tau^w + \gamma + \sum_i \mu_i \Gamma_i, \quad (29)$$

die spezifische Grenzflächenenthalpie

$$\eta^w = T\sigma^w + \gamma + \sum_i \mu_i \Gamma_i, \quad (30)$$

die spezifische freie Grenzflächenenthalpie

$$\gamma^w = \gamma + \sum_i \mu_i \Gamma_i, \quad (31)$$

die spezifische Grenzflächen- γ -Enthalpie

$$\eta^\gamma = T\sigma^w + \sum_i \mu_i \Gamma_i \quad (32)$$

und die spezifische freie Grenzflächen- γ -Enthalpie

$$\gamma^\gamma = \sum_i \mu_i \Gamma_i. \quad (33)$$

Von den Differentialbeziehungen wird zunächst aus Gl. (25)

$$0 = \sigma^w dT - \tau^w dp + d\gamma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (34)$$

die GIBBS-DUHEM-Gleichung für die spezifischen Grenzflächengrößen, gebildet. Mit Hilfe dieser Gleichung erhält man dann nach Differen-

¹⁶ F. O. KOENIG, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57 (1953) 361.

tiation von Gl.(28) bis (31) für die Differentiale einiger spezifischer Grenzflächengrößen:

$$d\varepsilon^w = Td\sigma^w - pd\tau^w + \sum_i \mu_i d\Gamma_i \quad (35)$$

$$d\varphi^w = -\sigma^w dT - pd\tau^w + \sum_i \mu_i d\Gamma_i \quad (36)$$

$$d\eta^w = Td\sigma^w + \tau^w dp + \sum_i \mu_i d\Gamma_i \quad (37)$$

$$d\gamma^w = -\sigma^w dT + \tau^w dp + \sum_i \mu_i d\Gamma_i. \quad (38)$$

Diese Differentiale sind keine totalen Differentiale, denn sie gelten nur mit der Einschränkung, daß die Grenzfläche konstant ist. Durch Differentiation der Gl.(27, zweiter Teil) wird das ersichtlich. Unter Berücksichtigung dieser Bedingung kann man jedoch aus Gl.(36) und (37) Bestimmungsgleichungen für die spezifische Grenzflächenentropie gewinnen:

$$\sigma^w = -(\partial\varphi^w/\partial T)_{\tau^w, \Gamma_i} \quad (39)$$

$$\sigma^w = -(\partial\gamma^w/\partial T)_{p, \Gamma_i}, \quad (40)$$

4. Spezifische Grenzflächen-Überschußgrößen

Man denke sich die Grenzflächenphase in zwei übereinanderliegende Schichten zerteilt. Die Trennfläche sei so gelegt, daß die eine Schicht hauptsächlich die Komponenten enthalte, die in der angrenzenden Volumenphase β vorkommen, während die zweite Schicht vorwiegend aus denjenigen Komponenten bestehen möge, aus denen die Volumenphase ζ zusammengesetzt ist. Die zwei Schichten sollen mit ω_β und ω_ζ bezeichnet werden. In der ganzen Grenzflächenphase befinden sich dann scheinbar $(N^{\omega_\beta} + N^{\omega_\zeta})$ Komponenten; ihre Substanzmenge ist gegeben durch:

$$\sum_{i=1}^{N^w} n_i^w = \sum_{j=1}^{N^{\omega_\beta}} n_j^{\omega_\beta} + \sum_{k=1}^{N^{\omega_\zeta}} n_k^{\omega_\zeta}. \quad (41)$$

Daß eine gewisse Zahl Komponenten hierbei doppelt genannt wird, braucht nicht zu stören, solange $\sum_{i=1}^{N^w} n_i^w$ als Gesamt-Substanzinhalt bezeichnet wird. An Stelle von Gl.(41) gilt dann auch:

$$\sum_i \Gamma_i = \sum_j \Gamma_j^\beta + \sum_k \Gamma_k^\zeta. \quad (42)$$

Wenn man nun von den Grenzflächengrößen κ^ω denjenigen Teil der Größen abzieht, den die $N^{\omega\beta}$ Komponenten in der Phase β und die $N^{\omega\zeta}$ Komponenten in der Phase ζ besitzen würden, so werden die spezifischen Überschußgrößen κ erhalten. Diese geben den auf die Flächeneinheit bezogenen Überschuß über den Betrag einer Größe an, den diese annehmen würde, wenn die Substanz der Grenzflächenphase zu den Volumenphasen gehören würde. Die Definition lautet:

$$\kappa = \kappa^\omega - \sum_j \Gamma_j^\beta C_j^\beta - \sum_k \Gamma_k^\zeta C_k^\zeta. \quad (43)$$

Darin bedeuten C_j^β und C_k^ζ eine partielle molare Größe in der Phase β bzw. ζ . So ist

$$\tau = \tau^\omega - \sum_j \Gamma_j^\beta V_j^\beta - \sum_k \Gamma_k^\zeta V_k^\zeta \quad (44)$$

der auf Grund der Existenz der Grenzfläche vorhandene Dickenzuwachs des Systems. Durch Einsetzen der entsprechenden Größen κ^ω , C_j^β und C_k^ζ in Gl.(43) erhält man weiterhin die spezifische Grenzflächen-Überschuß-Entropie σ , die -Energie ε , die freie -Energie φ , die -Enthalpie η , die freie -Enthalpie $\gamma^{(\omega)}$, die $-\gamma$ -Enthalpie $\eta^{(\gamma)}$ und die freie $-\gamma$ -Enthalpie $\gamma^{(\gamma)}$.

Zur Bestimmung der genannten Überschußgrößen wird zunächst

$$\sum_i \Gamma_i \mu_i = \sum_j \Gamma_j^\beta \mu_j + \sum_k \Gamma_k^\zeta \mu_k \quad (45)$$

gemäß Gl.(42) gebildet. Setzt man diesen Ausdruck in Gl.(31) und die erhaltene Gleichung dann in Gl.(40) ein, so wird nach Ersetzen der Differentialquotienten $(\partial\mu/\partial T)$ durch S_j^β bzw. S_k^ζ

$$\sigma^\omega = -(\partial\gamma/\partial T)_{p, \Gamma_i} + \sum_j \Gamma_j^\beta S_j^\beta + \sum_k \Gamma_k^\zeta S_k^\zeta \quad (46)$$

erhalten. Aus dieser Gleichung, die auch aus Gl.(34) gewonnen werden kann, ergibt sich schließlich durch Vergleich mit Gl.(43):

$$\sigma = -(\partial\gamma/\partial T)_{p, \Gamma_i}. \quad (47)$$

Die spezifische Grenzflächen-Überschuß-Entropie ist gleich dem negativen Temperaturkoeffizienten der Grenzflächenspannung bzw. spezifischen Grenzflächenarbeit. Aus Gl.(28) resultiert nach Einsetzen von Gl.(45) und (44) und Verwenden von $F_i = \mu_i - pV_i$ durch Vergleich mit Gl.(43):

$$\varphi = \gamma - p\tau. \quad (48)$$

Wenn die „Volumenarbeit“ $p\tau$ vernachlässigt wird, so findet man, daß γ gleich der spezifischen freien Grenzflächen-Überschuß-Energie ist. Weiterhin entsteht aus Gl.(29) nach Einsetzen von Gl.(44), (45) und (43) für σ^ω sowie Berücksichtigen von $U_i = \mu_i - pV_i + TS_i$ durch Anwendung von Gl.(43):

$$\varepsilon = T\sigma - p\tau + \gamma, \quad (49)$$

während sich auf entsprechende Weise aus Gl.(30), (45) und (43) unter Berücksichtigung von $H_i = \mu_i + TS_i$

$$\eta = T\sigma + \gamma \quad (50)$$

ergibt, die GIBBSsche Gleichung für die spezifischen Überschußgrößen. Aus Gl.(31) wird mit Gl.(45) und (43) gewonnen:

$$\gamma^{(\omega)} = \gamma. \quad (51)$$

Mithin ist die Grenzflächenspannung bzw. spezifische Grenzflächenarbeit mit der spezifischen freien Grenzflächen-Überschuß-Enthalpie identisch. Ferner resultiert aus Gl.(32) mit Gl.(45) und (43) unter Berücksichtigung von $H_i = \mu_i + TS_i$

$$\eta^{(\gamma)} = T\sigma \quad (52)$$

und aus Gl.(33) mit Gl.(45) und (43):

$$\gamma^{(\gamma)} = 0. \quad (53)$$

Die spezifische Grenzflächen-Überschuß- γ -Enthalpie ist also gleich der spezifischen latenten Energie, während die spezifische freie Grenzflächen-Überschuß- γ -Enthalpie gleich Null ist.

5. Die thermodynamischen Funktionen bei einer physikalischen Grenzflächenreaktion

Physikalische Reaktionen in einer Grenzflächenphase beruhen z.B. auf der Änderung ihres Substanzinhaltes. Da es zahlreiche solcher Reaktionen gibt, sollen die Änderungen der Eigenschaften der Phasen bei einer Reaktion, auf die sich viele Grenzflächenreaktionen — z.B. Adsorption, Benetzung, Adhäsion usw. — zurückführen lassen, allgemein kurz behandelt werden. Auf der linken Seite der Abb.2 ist ein System schematisch dargestellt, das aus zwei Volumenphasen beliebiger Art besteht; dazwischen befindet sich die Grenzflächenphase ω , die mit der Phase ζ im Gleichgewicht sein möge. Die Phase β

befinde sich in bezug auf die zu transportierenden Komponenten mit der Phase ω nicht im Gleichgewicht. Dies möge z.B. durch eine semipermeable Membran zwischen den Phasen ω und β verwirklicht werden. Jetzt soll sich eine isotherme Reaktion abspielen, indem aus der Phase β der Grenzflächenphase Substanz zugeführt wird. Im allgemeinen Fall kann gleichzeitig Substanz aus der Phase ω in die Phase β hinübergehen, d.h. desorbieren. Durch die Reaktion entsteht die Phase β' und die Grenzflächenphase ω' , während die Phase ζ unverändert bleibt.

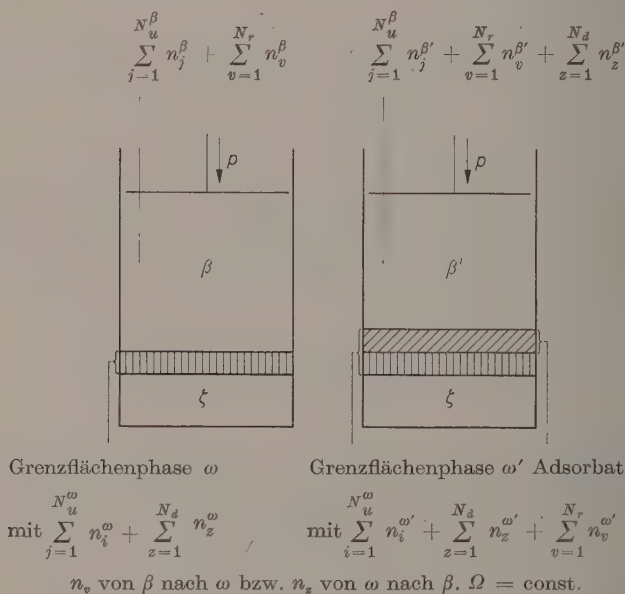


Abb. 2. Isotherme physikalische Grenzflächenreaktion

Die Zusammensetzung der Phasen ist in Abb. 2 angegeben. Die N_u^ω und N_u^β Komponenten reagieren nicht. Ihre Zahl und Menge und auch ihre chemischen Potentiale sollen unverändert geblieben sein. Das heißt z.B. für die Oberfläche ω eines Feststoffes ζ bei der Benetzung durch eine Flüssigkeit β , daß keine Lösung eintritt, oder für eine Lösung — als Phase β —, daß deren Menge so groß ist, daß die Konzentrationen der reagierenden Komponenten — die z.B. an der Lösungs Oberfläche adsorbiert werden, wobei der Gasraum die Phase ζ

darstellt — praktisch konstant bleiben. Es wird also für die N_u^ω (Laufzahl i) und die N_u^β (Laufzahl j) Komponenten folgendes gefordert:

$$n_i^\omega = n_i^{\omega'}; \mu_i^\omega = \mu_i^{\omega'}; n_j^\beta = n_j^{\beta'}; \mu_j^\beta = \mu_j^{\beta'}. \quad (54)$$

Außerdem wird vorausgesetzt:

$$\mu_i^\zeta = \mu_i^\omega; n_i^\zeta = \text{const}; C_i^\zeta = \text{const}; T, p, \Omega = \text{const}. \quad (55)$$

Ferner soll für die N_r (Laufzahl v) reagierenden Komponenten aus der Phase β gelten:

$$n_v^\beta - n_v^{\beta'} = n_v^{\omega'}; \mu_v^\beta = \mu_v^{\beta'}. \quad (56)$$

Nach der Reaktion braucht also in bezug auf die reagierenden Komponenten zwischen der Grenzflächenphase ω' und der Phase β' kein Gleichgewicht zu herrschen. Hingegen soll dies für die N_d (Laufzahl z) desorbierenden Komponenten der Fall sein:

$$n_z^\omega = n_z^{\omega'} + n_z^{\beta'}; \mu_z^{\omega'} = \mu_z^{\beta'}. \quad (57)$$

Als Änderung einer beliebigen extensiven Größe C des Systems bei einer Grenzflächen-Reaktion (gr) wird definiert:

$$C_{gr} = C^{\omega'} + C^{\beta'} - C^\omega - C^\beta. \quad (58)$$

Die Beträge der Größen der Phasen nach der Reaktion werden also von denen vor der Reaktion subtrahiert. Gemäß (55) braucht die Phase ζ nicht berücksichtigt zu werden. Ferner wird gesetzt:

$$\Delta\gamma = \gamma' - \gamma. \quad (59)$$

Die Änderung der Grenzflächenspannung $\Delta\gamma$ kann z.B. die spezifische Adsorptionsarbeit oder die spezifische Benetzungsarbeit oder der negative Spreitungsdruck sein. Des weiteren wird noch abgekürzt:

$$\Delta\mu_v = \mu_v^{\omega'} - \mu_v^\beta; \Delta\mu_z = \mu_z^{\beta'} - \mu_z^\omega. \quad (60)$$

Um in Gl. (58) die innere Energie einsetzen zu können, wird Gl. (3) für die Phasen ω und β umgeformt:

$$dU^\omega = TdS^\omega - pdV^\omega + \gamma d\Omega + \sum_{i=1}^{N_u^\omega} \mu_i^\omega dn_i^\omega + \sum_{z=1}^{N_d} \mu_z^\omega dn_z^\omega, \quad (61)$$

$$dU^\beta = TdS^\beta - pdV^\beta + \sum_{j=1}^{N_u^\beta} \mu_j^\beta dn_j^\beta + \sum_{v=1}^{N_r} \mu_v^\beta dn_v^\beta. \quad (62)$$

Zur Anwendung dieser Gleichungen auf die Phasen ω' und β' müssen alle Größen mit einem Strich versehen und muß der Ausdruck

$$\sum_{v=1}^{N_v} \mu_v^{\omega'} dn_v^{\omega'} \quad \text{bzw.} \quad \sum_{z=1}^{N_z} \mu_z^{\beta'} dn_z^{\beta'}$$

ergänzt werden. Nach Differentiation von Gl. (58) und Einsetzen von Gl. (61) und (62) — auch für ω' und β' — entsteht unter Berücksichtigung von Gl. (54) bis (60):

$$dU_{gr} = TdS_{gr} - pdV_{gr} + \Delta\gamma d\Omega + \sum_v \Delta\mu_v dn_v^{\omega'} + \sum_z \Delta\mu_z dn_z^{\omega}. \quad (63)$$

Auf entsprechendem Wege wird für die Änderung der inneren Energie des Systems bei einer Grenzflächen-Reaktion erhalten:

$$U_{gr} = TS_{gr} - pV_{gr} + \Delta\gamma\Omega + \sum_v \Delta\mu_v n_v^{\omega'} + \sum_z \Delta\mu_z n_z^{\omega}. \quad (64)$$

Aus Gl. (18) bis (25) wird noch gebildet:

$$dF_{gr} = -S_{gr}dT - pdV_{gr} + \Delta\gamma d\Omega + \sum_v \Delta\mu_v dn_v^{\omega'} + \sum_z \Delta\mu_z dn_z^{\omega} \quad (65)$$

$$dH_{gr} = TdS_{gr} + V_{gr}dp + \Delta\gamma d\Omega + \sum_v \Delta\mu_v dn_v^{\omega'} + \sum_z \Delta\mu_z dn_z^{\omega} \quad (66)$$

$$dG_{gr} = -S_{gr}dT + V_{gr}dp + \Delta\gamma d\Omega + \sum_v \Delta\mu_v dn_v^{\omega'} + \sum_z \Delta\mu_z dn_z^{\omega} \quad (67)$$

$$dH_{gr}^{\gamma} = TdS_{gr} + V_{gr}dp - \Omega d\Delta\gamma + \sum_v \Delta\mu_v dn_v^{\omega'} + \sum_z \Delta\mu_z dn_z^{\omega} \quad (68)$$

$$dG_{gr}^{\gamma} = -S_{gr}dT + V_{gr}dp - \Omega d\Delta\gamma + \sum_v \Delta\mu_v dn_v^{\omega'} + \sum_z \Delta\mu_z dn_z^{\omega} \quad (69)$$

$$0 = S_{gr}dT - V_{gr}dp + \Omega d\Delta\gamma + \sum_v n_v^{\omega'} d\Delta\mu_v + \sum_z n_z^{\omega} d\Delta\mu_z. \quad (70)$$

Der Index ω kann bei den charakteristischen Funktionen in diesem Fall fortgelassen werden. Sie sind durch den Index gr (Grenzflächen-Reaktion) genügend gekennzeichnet. Hingegen muß bei den γ -Funktionen zur Unterscheidung von den ω -Funktionen der Index γ stehen bleiben.

Die Betrachtung der Thermodynamik der Grenzflächen im engeren Sinne wurde durch die Beschreibung einer physikalischen Grenzflächen-Reaktion im allgemeinen ergänzt, um die erhaltenen Gleichungen in weiteren Arbeiten auf spezielle Vorgänge, wie Gasadsorption, Benetzung usw., anwenden zu können.

Herrn Prof. Dr. H. HARTMANN, Frankfurt (Main), und Herrn Prof. Dr. F. O. KOENIG, Stanford, bin ich für kritische Bemerkungen sehr dankbar.

Zur Thermodynamik der Gasadsorption

Von

G. SANDSTEDT*

Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Frankfurt am Main

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 13. November 1959)

Zusammenfassung

Bei der thermodynamischen Behandlung der Adsorption eines Gases kann man zwischen der Gas-Adsorption und Netto-Adsorption, bei der das Adsorbendum zunächst flüssig ist, unterscheiden. Nach der modellmäßigen Beschreibung der Adsorption im allgemeinen werden für beide Vorgänge die differentialen und integralen molaren Reaktionsgrößen — das sind Ableitungen der Zustandsfunktionen — ermittelt. Ferner werden die Beziehungen der Reaktionsgrößen untereinander und ihre Bestimmungsmöglichkeiten abgeleitet. Um die Verbindung zur Benetzung herzustellen, werden schließlich noch die spezifischen Reaktionsgrößen und der Vorgang der Sättigungs-Adsorption definiert.

Die physikalische Adsorption ist eine reversible Verdichtung von Substanz aus der einen oder den beiden Volumenphasen an der Grenzfläche dieser beiden Phasen. Die Bezeichnung „reversibel“ ist nicht im thermodynamischen Sinne gemeint, sondern soll nur andeuten, daß sich der Vorgang durch Änderung von Druck bzw. Konzentration wieder rückgängig machen läßt.

Man ist heute in der Lage, die Gasadsorption mit einer Isothermengleichung weitgehend zu beschreiben, S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER¹ und G. F. HÜTTIG, O. THEIMER². Auch das Gebiet der Energetik der Adsorption ist weiter ausgearbeitet worden, vor allem

* Jetzt: Battelle-Institut, Frankfurt am Main.

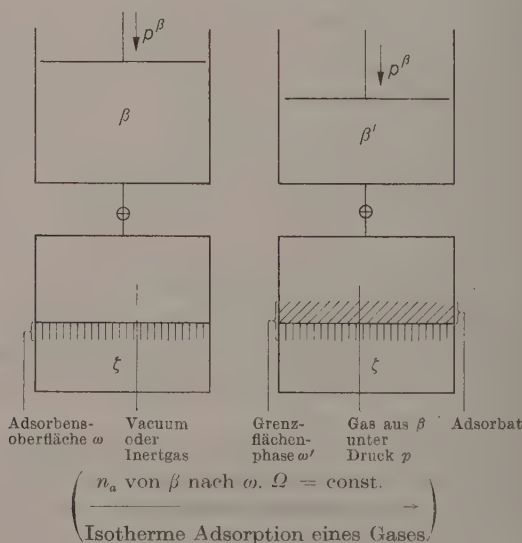
¹ S. BRUNAUER, *The Adsorption of Gases and Vapors* Vol. I, Princeton University Press (1942).

² G. F. HÜTTIG und O. THEIMER, *Kolloid-Z.* **119** (1950) 69.

von T. L. HILL^{3,4} und D. H. EVERETT⁵. Im folgenden soll unter Anwendung der in der vorigen Arbeit⁶ dargelegten Thermodynamik der Grenzflächen die Verbindung der differentialen und integralen molaren Reaktionsgrößen der Adsorption mit den Zustandsgrößen des Systems hergestellt und sollen interessierende Funktionen sowie ihre Beziehungen untereinander ermittelt werden. Auf diese Weise werden neue Möglichkeiten der Berechnung von Enthalpien, Entropien, Energien usw. der Adsorption gefunden. Dazu soll die Adsorption eines reinen Gases — Adsorbendum — an der Oberfläche eines festen Adsorbens, an der es das Adsorbat bildet, betrachtet werden.

1. Die Reaktionsgrößen der Adsorption im allgemeinen

Bevor weiter unten in Abhängigkeit vom Zustand des Adsorbenden Reaktionsgrößen der Gas-Adsorption und der Netto-Adsorption unterschieden werden, soll zunächst der Vorgang im allgemeinen an Hand der Abbildung beschrieben werden. Das Adsorbens besteht aus der



³ T. L. HILL, J. chem. Physics 17 (1949) 520.

⁴ T. L. HILL, J. chem. Physics 18 (1950) 246.

⁵ D. H. EVERETT, Trans. Faraday Soc. 46 (1950) 453.

⁶ G. SANDSTEDE, Z. physik. Chem. Neue Folge 25 (1960) 360 (den Gleichungsnummern hieraus wird die Ziffer I vorangestellt).

Volumenphase ζ und der Oberfläche, die als Oberflächenphase mit endlichem Substanzinhalt betrachtet⁶ und mit ω bezeichnet werden soll. Ein Teil des reinen Gases, aus dem die Phase β bestehen möge, wird an der freien Adsorbensoberfläche ω isotherm adsorbiert, wodurch die Grenzflächenphase ω' – also die Adsorbensoberfläche plus Adsorbat – entsteht, und steht danach unter dem Druck p , der von p^β verschieden sein kann. Der Raum über dem Adsorbens möge unendlich klein sein, damit die Gasmenge, die sich hierin befindet, bei der Betrachtung des Vorganges keine Rolle spielt. Die Eigenschaften der Volumenphase ζ des Adsorbens sowie die Größe der Grenzfläche Ω (Adsorbensoberfläche) seien unverändert geblieben.

Eine beliebige Zustandsgröße einer Phase soll mit dem Buchstaben C bezeichnet werden, an den die Phasenbezeichnung als oberer Index angefügt wird. Die Änderung einer Zustandsgröße des Systems bei der Adsorption eines Gases (ag) soll Reaktionsgröße genannt und mit C'_{ag} bezeichnet werden. Gemäß dem vorher Gesagten und entsprechend Gl. (I, 58)* ist eine solche Größe gegeben durch:

$$C'_{ag} = C^{\omega'} - C^\omega + C^{\beta'} - C^\beta = C^{\omega'} - C^\omega - C^\beta_a. \quad (1)$$

Die Zustandsgrößen der Phasen nach der Reaktion werden mit einem Strich gekennzeichnet. Da die partiellen Eigenschaften der Phase β konstant sein sollen, kann

$$C^\beta - C^{\beta'} = C^\beta_a, \quad (2)$$

d. h. die Änderung der Zustandsgröße der Phase β gleich der Zustandsgröße C^β_a gesetzt werden, welche die adsorbierte Menge (a) vor der Adsorption in der Phase β besessen hat. Daraus folgt der zweite Teil der Gl. (1). Wendet man Gl. (2) auf das Volumen an, so resultiert V^β_a , das Volumen derjenigen Adsorbendum-Menge in der Phase β , die nach der Adsorption die entsprechende Adsorbatmenge ergibt. Deren Volumen soll mit $V^{\omega'}_a$ bezeichnet werden. Wenn die festen Komponenten in der Adsorbensoberfläche mit $i = 1, 2, \dots$ numeriert werden, so ist:

$$V^{\omega'} - V^\omega = \sum_i n_i^{\omega'} V_i^{\omega'} + V^{\omega'}_a - \sum_i n_i^\omega V_i^\omega = V^{\omega'}_a. \quad (3)$$

Unter Vernachlässigung der geringen Änderung des partiellen molaren Volumens V_i jeder festen Komponente heben sich die Summen gegeneinander auf, da Zahl und Menge der festen Komponenten unverändert

* Mit I wird auf die Gleichungsnummern aus⁶ verwiesen.

bleiben. Wenn $\mu_a^{\omega'}$ das chemische Potential des Adsorbats nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts und μ_a^β das chemische Potential des Adsorbendum in der Phase β sind, ergibt sich als Differenz der chemischen Potentiale bei der Adsorption eines Gases:

$$\Delta\mu_{ag} = \mu_a^{\omega'} - \mu_a^\beta. \quad (4)$$

Die Änderung der Grenzflächenspannung bei der Adsorption

$$\Delta\gamma = \gamma' - \gamma \quad (5)$$

wird spezifische Adsorptionsarbeit genannt; γ ist die Oberflächenspannung (spezifische Oberflächenarbeit) der freien Adsorbensoberfläche, während γ' diejenige des Adsorbens mit Adsorbat darstellt.

In der vorigen Arbeit⁶ wurde eine physikalische Grenzflächenreaktion im allgemeinen beschrieben. Die erhaltenen Gleichungen sind unmittelbar auch auf die Adsorption eines Gases anwendbar, bei der die Zahl der reagierenden Komponenten in diesem Falle gleich 1 und die Menge der desorbierenden Substanz gleich Null sowie außerdem zu berücksichtigen ist, daß der Druck p nicht gleich p^β zu sein braucht. Also lautet nach Berücksichtigung von Gl. (2) bis (4) die Gl. (I, 63) für die Energie der isothermen Adsorption eines Gases:

$$dU_{ag} = TdS_{ag} - pdV_a^{\omega'} + p^\beta dV_a^\beta + \Delta\gamma d\Omega + \Delta\mu_{ag} dn_a. \quad (6)$$

Darin ist n_a die Adsorbatmenge. Für die übrigen Reaktionsgrößen, nämlich die freie Energie F_{ag} , die Enthalpie H_{ag} , die freie Enthalpie G_{ag} , die γ -Enthalpie H_{ag}^γ und die freie γ -Enthalpie G_{ag}^γ lauten Gl. (I, 65) bis (I, 70):

$$dF_{ag} = -S_{ag}dT - pdV_a^{\omega'} + p^\beta dV_a^\beta + \Delta\gamma d\Omega + \Delta\mu_{ag} dn_a, \quad (7)$$

$$dH_{ag} = TdS_{ag} + V_a^{\omega'}dp - V_a^\beta dp^\beta + \Delta\gamma d\Omega + \Delta\mu_{ag} dn_a, \quad (8)$$

$$dG_{ag} = -S_{ag}dT + V_a^{\omega'}dp - V_a^\beta dp^\beta + \Delta\gamma d\Omega + \Delta\mu_{ag} dn_a, \quad (9)$$

$$dH_{ag}^\gamma = TdS_{ag} + V_a^{\omega'}dp - V_a^\beta dp^\beta - \Omega d\Delta\gamma + \Delta\mu_{ag} dn_a, \quad (10)$$

$$dG_{ag}^\gamma = -S_{ag}dT + V_a^{\omega'}dp - V_a^\beta dp^\beta - \Omega d\Delta\gamma + \Delta\mu_{ag} dn_a. \quad (11)$$

Als GIBBS-DUHEM-Gleichung der Adsorption folgt aus Gl. (I, 70):

$$0 = S_{ag}dT - V_a^{\omega'}dp + V_a^\beta dp^\beta + \Omega d\Delta\gamma + n_a d\Delta\mu_{ag}. \quad (12)$$

Die Funktionen hängen zusammen durch die HELMHOLTZ-Gleichung $F_{ag} = U_{ag} - TS_{ag}$ sowie die Enthalpiedefinition und die GIBBSsche Gleichung:

$$H_{ag} = U_{ag} + pV_a^{\omega'} - p^\beta V_a^\beta; \quad G_{ag} = H_{ag} - TS_{ag}. \quad (13)$$

Die durch Gl. (I, 8) definierte γ -Energie $U_{ag}^\gamma = U_{ag} - \Delta\gamma\Omega$ wird nicht verwendet. Aus ihr ergeben sich jedoch mit den Definitionen (13) die γ -Enthalpie H_{ag}^γ und die freie γ -Enthalpie G_{ag}^γ . Die γ -Funktionen hängen von $\Delta\gamma$ ab, während die übrigen Funktionen der Grenzfläche Ω sind. Diese sollen ω -Funktionen genannt werden⁶. Entsprechend Gl. (I, 64) lauten Gl. (6) bis (11) in „integrierter Form“:

$$U_{ag} = TS_{ag} - pV_a^{\omega'} + p^\beta V_a^\beta + \Delta\gamma\Omega + \Delta\mu_{ag}n_a, \quad (14)$$

$$F_{ag} = -pV_a^{\omega'} + p^\beta V_a^\beta + \Delta\gamma\Omega + \Delta\mu_{ag}n_a, \quad (15)$$

$$H_{ag} = TS_{ag} + \Delta\gamma\Omega + \Delta\mu_{ag}n_a, \quad (16)$$

$$G_{ag} = \Delta\gamma\Omega + \Delta\mu_{ag}n_a, \quad (17)$$

$$H_{ag}^\gamma = TS_{ag} + \Delta\mu_{ag}n_a, \quad (18)$$

$$G_{ag}^\gamma = \Delta\mu_{ag}n_a. \quad (19)$$

Unter der Bedingung, daß die intensiven Eigenschaften der Phase β konstant sein sollen, wird als GIBBS-DUHEM-Gleichung des Adsorbats aus Gl. (12), (4) und (1) erhalten:

$$n_a d\mu_a^{\omega'} = -(S^{\omega'} - S^\omega) dT + V_a^{\omega'} dp - \Omega d\Delta\gamma. \quad (20)$$

Im Unterschied zu einer Gasphase ist $\mu_a^{\omega'}$ nicht nur von T und p , sondern auch noch von der spezifischen Adsorptionsarbeit $\Delta\gamma$ abhängig. Im Adsorptionsgleichgewicht muß also auch $\Delta\gamma$ konstant sein; jedoch ist die Adsorption „bei währendem Gleichgewicht“, entsprechend der Kondensation, nicht realisierbar. Trotzdem muß man aber Änderungen der Zustandsgrößen auf den Gleichgewichtszustand beziehen, weil nur dann die integralen molaren Reaktionsgrößen der Adsorption ermittelt werden können.

Die Reaktionsgrößen der Adsorption eines Gases C_{ag} sollen jetzt auf ein Mol der adsorbierten Substanz bezogen werden, und zwar zunächst unter Gleichgewichtsbedingungen. Dies geschieht durch

partielle Differentiation von C_{ag} nach der Molzahl unter Konstanthaltung der intensiven Variablen T , p , $\Delta\gamma$ – auf Grund von Gl.(20) ist damit auch $\mu_a^{\omega'}$ konstant –:

$$(\partial C_{ag}/\partial n_a)_{T,p,\Delta\gamma} = C_{ag}/n_a = \bar{C}_{ag}. \quad (21)$$

Im Gegensatz zu den Größen, die sich auf das ganze System beziehen, werden die molaren Größen durch Überstreichen gekennzeichnet. Diese Größen stellen also die Änderungen der thermodynamischen Funktionen dar, wenn ein Mol Gas an der freien Oberfläche isotherm adsorbiert wird und sich danach mit der Gasphase im Gleichgewicht befindet, so daß p und $\Delta\gamma$ fixiert sind. Sie werden integrale molare Reaktionsgrößen genannt. Ferner gibt es die differentialen molaren Reaktionsgrößen. Sie sollen mit \tilde{C}_{ag} bezeichnet und definiert werden durch:

$$(\partial C_{ag}/\partial n_a)_{T,p,\Omega} = \tilde{C}_{ag}. \quad (22)$$

Bei der Differentiation wird eine Änderung von $\Delta\gamma$ und gemäß Gl.(20) auch von $\mu_a^{\omega'}$ zugelassen. Daraus wird deutlich, daß die differentialen Größen nicht für das Gleichgewicht gelten. Sie sind deshalb von Interesse, weil sie den von der Adsorbatmenge abhängigen Verlauf der Adsorption charakterisieren.

Aus der spezifischen Adsorptionsarbeit $\Delta\gamma$ erhält man die Adsorptionsarbeit Φ durch Multiplikation mit der Grenzfläche Ω :

$$\Phi = \Delta\gamma\Omega. \quad (23)$$

Durch Anwendung der Gl.(21) ergibt sich die integrale molare Adsorptionsarbeit $\bar{\Phi} = \Phi/n_a$. Die differentiale molare Adsorptionsarbeit wird durch Anwendung von Gl.(22) eingeführt:

$$(\partial \Phi/\partial n_a)_{T,p,\Omega} = \tilde{\Phi}. \quad (24)$$

Aus Gl.(12) erhält man unter Verwendung von Gl.(23) und (24):

$$\tilde{\Phi} = -n_a(\partial \Delta\mu_{ag}/\partial n_a)_{T,p,\Omega}. \quad (25)$$

2. Gas-Adsorption

Für den Vorgang Gas-Adsorption gilt das Modell der Abbildung mit dem Zusatz, daß der Druck p^β des Gases in der Phase β mit dem Gleichgewichtsdruck p des Adsorbats identisch ist. Dies bedingt für die chemischen Potentiale:

$$p^\beta = p; \quad \mu_a^{\omega'} = \mu_a^\beta. \quad (26)$$

Die Gleichungen der Differentiale der Reaktionsgrößen der Gas-Adsorption erhält man aus Gl.(6) bis (11) dadurch, daß an Stelle von ag der Index ga (Gas-Adsorption) gesetzt und berücksichtigt wird, daß $p^\beta = p$ ist. Aus diesen Gleichungen gewinnt man dann die integralen molaren Reaktionsgrößen durch Anwendung von Gl.(21). Diese sind ebenso aus Gl.(14) bis (19) zu erhalten. Setzt man noch Gl.(23), (4) und (26) sowie unter Verwendung des Gasgesetzes $\bar{V}_a^\beta = RT/p$ in die resultierenden Gleichungen ein, so wird schließlich erhalten:

$$\bar{U}_{ga} = T\bar{S}_{ga} - p\bar{V}_a^{\omega'} + RT + \bar{\Phi}, \quad (27)$$

$$\bar{F}_{ga} = - p\bar{V}_a^{\omega'} + RT + \bar{\Phi}, \quad (28)$$

$$\bar{H}_{ga} = T\bar{S}_{ga} + \bar{\Phi}, \quad (29)$$

$$\bar{G}_{ga} = \bar{\Phi}, \quad (30)$$

$$\bar{H}_{ga}^\gamma = T\bar{S}_{ga}, \quad (31)$$

$$\bar{G}_{ga}^\gamma = 0. \quad (32)$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung (26) ergibt sich also, daß die integrale molare freie γ -Enthalpie der Gas-Adsorption – Gl.(32) – gleich Null ist. Folglich ist die integrale molare γ -Enthalpie der Gas-Adsorption – Gl.(31) – gleich der molaren latenten Energie. Aus Gl.(30) ist ersichtlich, daß die integrale molare Adsorptionsarbeit die integrale molare freie Enthalpie der Gas-Adsorption darstellt.

Die differentialen molaren Reaktionsgrößen der Gas-Adsorption werden gewonnen, indem in Gl.(6) bis (11) oder (14) bis (19) die Gl.(23) und $p^\beta = p$ sowie $\bar{V}_a^\beta = RT/p$ eingesetzt und darauf Gl.(22) und (24) bzw. auch (25) angewendet werden. Wenn noch Gl.(4) und (26) berücksichtigt werden, so bekommt man:

$$\tilde{U}_{ga} = T\tilde{S}_{ga} - pV_a^{\omega'} + RT, \quad (33)$$

$$\tilde{F}_{ga} = - pV_a^{\omega'} + RT, \quad (34)$$

$$\tilde{H}_{ga} = T\tilde{S}_{ga}, \quad (35)$$

$$\tilde{G}_{ga} = 0, \quad (36)$$

$$\tilde{H}_{ga}^\gamma = T\tilde{S}_{ga} - \tilde{\Phi}, \quad (37)$$

$$\tilde{G}_{ga}^\gamma = - \tilde{\Phi}. \quad (38)$$

Bei den differentialen Größen ist die molare freie Enthalpie \tilde{G}_{ga} gleich Null und die molare Enthalpie \tilde{H}_{ga} gleich der differentialen molaren latenten Energie, während bei den integralen molaren Reaktionsgrößen der Gas-Adsorption die γ -Enthalpien diese Besonderheiten zeigen. Aus Gl. (33) und (35) folgt unter Vernachlässigung der molaren Volumenarbeit $p\tilde{V}_a^{\omega'}$ (kondensierte Phase):

$$\tilde{U}_{ga} = \tilde{H}_{ga} + RT. \quad (39)$$

Dies gilt ebenfalls für die integralen molaren Größen ($-$ statt \sim).

3. Netto-Adsorption

Bei dem mit Netto-Adsorption bezeichneten Vorgang ist das Adsorbendum zunächst flüssig. Die Phase β in der Abbildung stellt also eine reine Flüssigkeit unter ihrem der Adsorptions-Temperatur entsprechenden Sättigungsdampfdruck p_s dar. (Wenn bei der fraglichen Temperatur die feste Phase stabil ist, so ist das Adsorbendum in diesem Fall fest.) Eine gewisse Flüssigkeitsmenge wird nun unter dem Dampfdruck p_s isotherm verdampft, und der Dampf wird danach auf den Druck p isotherm expandiert und weiterhin unter dem Druck p — wie bei der Gas-Adsorption — isotherm adsorbiert. Diese Betrachtung hat Vorteile für die Berechnung der einzelnen Reaktionsgrößen und ist ferner für den Vergleich mit der Benetzung zweckmäßig. Weil die molare Enthalpie bei diesem Reaktionsverlauf um den Betrag der molaren Kondensationsenthalpie \bar{H}_{kon} kleiner als \bar{H}_{ga} ist — Gl. (62) —, sollen alle Größen bei diesem Vorgang Netto-Reaktionsgrößen genannt werden. Für ihre Ermittlung geht man entsprechend Gl. (1) vor. Die Größe für die Volumenphase wird an Stelle von β mit dem Index l (liquidus) versehen und die Reaktionsgröße bekommt statt ag den Index na (Netto-Adsorption). Nun gewinnt man mit

$$p^\beta = p_s = \text{const.} \quad (40)$$

aus den Gleichungen der Differentiale (6) bis (11) oder den Gl. (14) bis (19) durch Anwendung von Gl. (21) nach Einsetzen von Gl. (23) als integrale molare Reaktionsgrößen der Netto-Adsorption:

$$\bar{U}_{na} = T\bar{S}_{na} - p\bar{V}_a^{\omega'} + p_s\bar{V}_a^l + \bar{\Phi} + \Delta\mu_{na}, \quad (41)$$

$$\bar{F}_{na} = -p\bar{V}_a^{\omega'} + p_s\bar{V}_a^l + \bar{\Phi} + \Delta\mu_{na}, \quad (42)$$

$$\bar{H}_{na} = T\bar{S}_{na} + \bar{\Phi} + \Delta\mu_{na}, \quad (43)$$

$$\bar{G}_{na} = \bar{\Phi} + \Delta\mu_{na}, \quad (44)$$

$$\bar{H}_{na}^{\gamma} = T\bar{S}_{na} + \Delta\mu_{na}, \quad (45)$$

$$\bar{G}_{na}^{\gamma} = \Delta\mu_{na}. \quad (46)$$

Für das Adsorptionsgleichgewicht gilt

$$\mu_a^{\omega'} = \mu_a^g(p) = \mu_a^{og} + RT \ln p \quad (47)$$

und für das Verdampfungsgleichgewicht:

$$\mu_a^l = \mu_a^g(p_s) = \mu_a^{og} + RT \ln p_s. \quad (48)$$

Darin ist $\mu_a^g(p)$ das chemische Potential des Gases beim Druck p bzw. $\mu_a^g(p_s)$ dasjenige beim Druck p_s . Als Differenz der chemischen Potentiale wird gemäß Gl. (4) sodann erhalten:

$$\Delta\mu_{na} = \mu_a^{\omega'} - \mu_a^l = RT \ln(p/p_s). \quad (49)$$

Damit ist die experimentelle Bestimmungsmöglichkeit für die integrale molare freie γ -Enthalpie der Netto-Adsorption — Gl. (46) — gegeben. Die Differenz der molaren Volumenarbeiten kondensierter Phasen ($p\bar{V}_a^{\omega'} - p_s\bar{V}_a^l$), die für sich schon sehr klein sind, kann vernachlässigt werden. Somit ist — Gl. (41) bis (44) —:

$$\bar{U}_{na} = \bar{H}_{na}; \quad \bar{F}_{na} = \bar{G}_{na}. \quad (50)$$

Diese beiden Gleichungen gelten auch für die unten folgenden differentialen molaren Größen (\sim statt $-$). Die integrale molare Entropie der Netto-Adsorption ist aus Gl. (9) berechenbar. Daraus folgt unter Vernachlässigung von $V_a^{\omega'} dp$ und Berücksichtigung von Gl. (40) sowie Verwendung des Index na statt ag

$$S_{na} = -(\partial G_{na}/\partial T)_{n_a, \Omega} \quad (51)$$

und nach Division durch n_a

$$\bar{S}_{na} = -(\partial \bar{G}_{na}/\partial T)_{n_a, \Omega} = -(\partial \bar{F}_{na}/\partial T)_{n_a, \Omega} \quad (52)$$

als Bestimmungsmöglichkeit für die integrale molare Netto-Adsorptionsentropie. Statt G_{na} kann gemäß Gl. (50) auch die freie Energie eingesetzt werden. Die integrale molare Entropie wird ferner aus

Gl.(11) — mit den Indices na — durch Einsetzen von Gl.(23) und $n_a \bar{G}_{na}^\gamma$ und unter Berücksichtigung von Gl.(40) und (46) sowie Vernachlässigung von $V_a^{\omega'} dp$ erhalten:

$$\bar{S}_{na} = -(\partial \bar{G}_{na}^\gamma / \partial T)_{\phi, \Omega}. \quad (53)$$

Um auch für die Netto-Adsorption die differentialen molaren Reaktionsgrößen zu ermitteln, werden in Gl.(6) bis (11) oder (14) bis (19) die Gl.(23) und (40) eingesetzt und darauf Gl.(22) und (24) bzw. auch (25) angewendet:

$$\tilde{U}_{na} = T\tilde{S}_{na} - p\tilde{V}_a^{\omega'} + p_s \bar{V}_a^l + \Delta\mu_{na}, \quad (54)$$

$$\tilde{F}_{na} = -p\tilde{V}_a^{\omega'} + p_s \bar{V}_a^l + \Delta\mu_{na}, \quad (55)$$

$$\tilde{H}_{na} = T\tilde{S}_{na} + \Delta\mu_{na}, \quad (56)$$

$$\tilde{G}_{na} = \Delta\mu_{na}, \quad (57)$$

$$\tilde{H}_{na}^\gamma = T\tilde{S}_{na} - \tilde{\Phi} + \Delta\mu_{na}, \quad (58)$$

$$\tilde{G}_{na}^\gamma = -\tilde{\Phi} + \Delta\mu_{na}. \quad (59)$$

Während hier die differentiale molare freie Enthalpie gleich $\Delta\mu_{na}$ ist, wird diese Gleichheit bei den integralen Größen — Gl.(46) — für die freie γ -Enthalpie gefunden. Aus Gl.(46), (57), (55), (50) und (49) resultiert:

$$\bar{G}_{na}^\gamma = \tilde{G}_{na} = \tilde{F}_{na} = \Delta\mu_{na} = RT \ln(p/p_s). \quad (60)$$

Zur Berechnung der differentialen molaren Entropie der Netto-Adsorption wird in die Definitionsgleichung (22) die Gl.(51) eingesetzt:

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{na} &= (\partial S_{na} / \partial n_a)_{T, p, \Omega} = - \left[\frac{\partial}{\partial n_a} (\partial G_{na} / \partial T)_{n_a, \Omega} \right]_{T, p, \Omega} \\ &= - \left[\frac{\partial}{\partial T} (\partial G_{na} / \partial n_a)_{T, p, \Omega} \right]_{n_a, \Omega}. \end{aligned}$$

Nun wird nochmals Gl.(22) angewendet und mit Gl.(60) erhalten:

$$\tilde{S}_{na} = -(\partial \tilde{G}_{na} / \partial T)_{n_a, \Omega} = -(\partial \tilde{F}_{na} / \partial T)_{n_a, \Omega} = -(\partial \bar{G}_{na}^\gamma / \partial T)_{n_a, \Omega}. \quad (61)$$

Aus dem Vergleich von Gl.(61) und (53) ist ersichtlich, daß sich durch Differentiation der gleichen Funktion nach T entweder — bei kon-

stantem Φ — die integrale oder — bei konstantem n_a — die differentiale molare Entropie ergibt.

Die Verbindung zwischen den Reaktionsgrößen der Gas-Adsorption und denjenigen der Netto-Adsorption ist durch die molare Kondensationsenthalpie $\bar{H}_{kon} = \bar{H}^l - \bar{H}^g$ gegeben. Setzt man in Gl. (1) H statt C und subtrahiert Gl. (1) mit den Indices na statt ag und l statt β von Gl. (1) mit den Indices ga statt ag und g statt β , so folgt: $H_{ga} - H_{na} = -H_a^g - H_a^l$. Hieraus entsteht nach Division durch n_a und Einsetzen von \bar{H}_{kon} :

$$\bar{H}_{ga} - \bar{H}_{na} = \bar{H}_{kon}. \quad (62)$$

Ebenfalls gilt: $\bar{H}_{ga}^v - \bar{H}_{na}^v = \bar{H}_{kon}$. Daraus ergibt sich mit den Gl. (31) und (45)

$$\bar{S}_{ga} - \bar{S}_{na} = (\bar{H}_{kon} + \Delta\mu_{na})/T \quad (63)$$

und daraus mit den Gl. (27) und (41):

$$\bar{U}_{ga} - \bar{U}_{na} = \bar{H}_{kon} + RT - p_s \bar{V}_a^l. \quad (64)$$

Gl. (62) bis (64) gelten nicht nur für die integralen, sondern (mit \sim statt $-$) auch für die differentialen molaren Größen.

4. Die Adsorptionsarbeit

Da die Berechnung der integralen Reaktionsgrößen der Adsorption von der Kenntnis der Adsorptionsarbeit abhängt, ist deren Ermittlung von besonderer Bedeutung. Erstmalig hat D. H. BANGHAM⁷ eine Bestimmungsgleichung für die Differenz der Oberflächenspannungen gewonnen. Aus $\Delta\gamma$ errechnet sich gemäß Gl. (23) dann die Adsorptionsarbeit Φ . Für die Ermittlung von Φ gibt es verschiedene Möglichkeiten. Aus Gl. (12) entsteht mit Gl. (40) und (49) sowie $T = \text{const.}$:

$$\Omega d\Delta\gamma = + V_a^{\omega'} dp - n_a RT d \ln (p/p_s). \quad (65)$$

Hierin ist der dritte Term nach dem idealen Gasgesetz gleich $V_a^g dp$. Daraus erhellt, daß das Volumen des Adsorbats gegenüber dem Volumen derselben Substanzmenge in Gasform vernachlässigbar ist. Die verbliebene Gleichung wird integriert. Beim Druck $p \rightarrow 0$ ist $n_a = 0$ und $\Delta\gamma = 0$, denn es liegt die Oberflächenspannung γ_s der

⁷ D. H. BANGHAM, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 805.

freien Oberfläche vor, während beim Druckverhältnis (p/p_s) die Oberflächenspannung des Festkörpers mit dem Adsorbat γ'_s beträgt. Somit nimmt $\Delta\gamma$ auf Grund der Definitionsgleichung (5) einen bestimmten Wert an. Also entsteht

$$\Delta\gamma\Omega = - RT \int_{p/p_s \approx 0}^{p/p_s} n_a d \ln (p/p_s) \quad (66)$$

als Bestimmungsformel für die spezifische Adsorptionsarbeit $\Delta\gamma$, für deren Berechnung die Oberfläche bekannt sein muß. Hingegen genügt für die Bestimmung der integralen molaren Reaktionsgrößen die Kenntnis von Φ . Setzt man Gl. (23) und (60) in Gl. (66) ein, so resultiert:

$$\Phi = - \int_0^{n_a} n_a d\tilde{G}_{na} = - \int_0^{n_a} n_a d\Delta\mu_{na}. \quad (67)$$

Diese Gleichung ist auch auf einem anderen Wege, nämlich aus Gl. (9), erhältlich. Setzt man darin na statt ag sowie p_s statt p^β und integriert unter der Bedingung $T, p_s, \Omega = \text{const.}$ und Vernachlässigung von $V_a^{\omega'} dp$, so entsteht:

$$\int_0^{n_a} dG_{na} = G_{na} = \int_0^{n_a} \Delta\mu_{na} dn_a = \Delta\mu_{na} n_a - \int_0^{n_a} n_a d\Delta\mu_{na}. \quad (68)$$

Durch Einsetzen von Gl. (44) nach Multiplikation mit n_a entsteht daraus dann die Gl. (67). Ferner ist die Adsorptionsarbeit auch unmittelbar aus Gl. (24) unter Vernachlässigung von $V_a^{\omega'} dp$ zu gewinnen — siehe auch Gl. (76) —:

$$\Phi = \int_0^{n_a} \tilde{\Phi} dn_a. \quad (69)$$

Außerdem ergibt sich hieraus mit Gl. (25) auch Gl. (67).

Die Bestimmung der differentialen molaren Adsorptionsarbeit — gemäß Gl. (38) mit der negativen differentialen molaren freien Gas-Adsorptions- γ -Enthalpie identisch — ist mittels Gl. (25) möglich. Durch Einsetzen der Gl. (60) ergibt sich:

$$\tilde{\Phi} = - (\partial\tilde{G}_{na}/\partial \ln n_a)_{T, \Omega} = - RT \left/ \left[\frac{\partial \ln n_a}{\partial \ln (p/p_s)} \right] \right|_{T, \Omega}. \quad (70)$$

Bei dieser und der folgenden Gleichung ist $V_a^{\omega'} dp$ vernachlässigt worden. Aus Gl. (24) folgt durch Einsetzen von $n_a \tilde{\Phi}$ der Zusammen-

hang zwischen differentialer und integraler molarer Adsorptionsarbeit:

$$\tilde{\Phi} = \bar{\Phi} + n_a (\partial \bar{\Phi} / \partial n_a)_{T, \Omega}. \quad (71)$$

Extrema von $\bar{\Phi}$ bedeuten also, daß die differentiale gleich der integralen molaren Größe ist.

5. Differentiale molare Reaktionsgrößen und ihre Beziehungen zu den integralen Größen

Um die Bestimmungsgleichung für die differentiale molare Netto-Adsorptionseenthalpie \tilde{H}_{na} zu ermitteln, wird Gl.(61) durch Einsetzen von $T(\tilde{G}_{na}/T)$ umgeformt und mit Gl.(56) verglichen. Unter Berücksichtigung der Gl.(60) folgt dann:

$$\tilde{H}_{na} = -T^2 [\partial (G_{na}/T) / \partial T]_{n_a, \Omega} = -RT^2 [\partial \ln(p/p_s) / \partial T]_{n_a, \Omega}. \quad (72)$$

Kombiniert man die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Formel für das Kondensations-Gleichgewicht $(\partial \ln p_s / \partial T) = -\bar{H}_{kon} / RT^2$ mit der entsprechenden Formel für das Adsorptions-Gleichgewicht $(\partial \ln p / \partial T) = q_{st} / RT^2$, worin q_{st} die isostere Adsorptionswärme ist, und vergleicht das Ergebnis mit Gl.(72), so gelangt man unter Berücksichtigung von Gl.(62) zu der Beziehung:

$$-q_{st} = \tilde{H}_{na} + \bar{H}_{kon} = \tilde{H}_{ga}. \quad (73)$$

Die isostere Adsorptionswärme ist also gleich der negativen differentialen molaren Gas-Adsorptionseenthalpie. Die beim Vorgang Gas-Adsorption (Abschnitt 2) meßbare Energieänderung wird integrale Adsorptionswärme Q_i genannt. Folglich ist

$$-Q_i = U_{ga} \text{ und } -q_d = \tilde{U}_{ga}, \quad (74)$$

d. h., die differentiale Adsorptionswärme q_d ist gleich der negativen differentialen molaren Gas-Adsorptionsenergie \tilde{U}_{ga} , da sich diese mittels Gl.(22) aus der Gas-Adsorptionsenergie U_{ga} berechnet. Durch Vergleich von Gl.(73), (74) und (39) erhält man: $q_d = q_{st} - RT$. Diese Gleichung wurde von T. L. HILL³ angegeben, der auch die

isotherme Adsorptionswärme dazu in Beziehung setzte. Die differentiale Adsorptionswärme q_d ist auch unmittelbar aus einer CLAUSIUS-CLAPEYRON-Formel zu gewinnen, indem darin der Druck p durch die Gasdichte ersetzt wird, E. HÜCKEL⁸, D. H. EVERETT⁵.

Die Beziehungen der differentialen zu den integralen molaren Reaktionsgrößen der Adsorption ergeben sich aus der Definition (22) für die differentialen molaren Größen — unter Vernachlässigung von $V_a^{\omega'} dp$ — nach Einsetzen von $n_a \bar{C}_{ag}$:

$$\tilde{C}_{ag} = \bar{C}_{ag} + n_a (\partial \bar{C}_{ag} / \partial n_a)_{T, \Omega}, \quad (75)$$

$$\bar{C}_{ag} = \frac{1}{n_a} \int_0^{n_a} \tilde{C}_{ag} dn_a. \quad (76)$$

Diese beiden Gleichungen gelten sowohl für die Gas-Adsorption — Index ga statt ag — als auch für die Netto-Adsorption — Index na statt ag . Sie gelten für alle molaren Größen mit Ausnahme der Entropien, freien Energien und freien Enthalpien der Gas-Adsorption, da die in diesen Reaktionsgrößen enthaltenen molaren Größen der Gasphase — Gl. (1) — wegen ihrer Druckabhängigkeit Funktionen von n_a sind und folglich bei der Differentiation und Integration nicht konstant bleiben würden. Für die Gas-Adsorptionsentropien ergeben sich mit Gl. (76) aus Gl. (35) und (31) die Beziehungen:

$$\int_0^{n_a} \tilde{S}_{ga} dn_a = n_a \bar{H}_{ga} / T; \quad \bar{S}_{ga} = \frac{1}{n_a T} \int_0^{n_a} \tilde{H}_{ga} dn_a. \quad (77)$$

Als Zusammenhang zwischen der differentialen und integralen molaren Entropie resultiert aus Gl. (12) mit Index na , wenn man Gl. (23), (57) und (61) sowie $n_a \bar{S}_{na}$ und $n_a \bar{\Phi}$ einsetzt:

$$\tilde{S}_{na} - \bar{S}_{na} = (\partial \bar{\Phi} / \partial T)_{n_a, \Omega}. \quad (78)$$

Hierbei ist die Differenz der Ausdrücke mit dp (kondensierte Phasen) vernachlässigt worden. Diese Gleichung gilt gemäß Gl. (63) (mit $-$ und \sim) auch für die Gas-Adsorptionsentropien. Mit Hilfe der Gl. (78) lassen sich auch die differentialen und integralen molaren Enthalpien und Energien der Adsorption miteinander verbinden.

⁸ E. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation, Akad. Verlagsges., Leipzig (1928).

6. Gewinnung der integralen molaren Reaktionsgrößen

Außer durch Integration der differentialen molaren Größen — Gl.(76) und (77) — können die integralen molaren Größen auch unmittelbar gewonnen werden. Zu diesem Zwecke muß aus Gl.(67) die integrale molare Adsorptionsarbeit $\bar{\Phi}$, die gemäß Gl.(30) mit der integralen molaren freien Gas-Adsorptionsenthalpie \bar{G}_{ga} identisch ist, bekannt sein. Aus $\bar{\Phi}$ und der differentialen molaren freien Netto-Adsorptionsenthalpie \tilde{G}_{na} erhält man dann mittels Gl.(44) und (60) die integrale molare freie Netto-Adsorptionsenthalpie

$$\bar{G}_{na} = \tilde{G}_{na} + \bar{\Phi} = \bar{F}_{na}, \quad (79)$$

die nach Gl.(50) gleich der integralen molaren freien Netto-Adsorptionsenergie \bar{F}_{na} ist. \bar{G}_{na} kann auch unmittelbar durch Integration gewonnen werden. Mit Gl.(60) folgt aus Gl.(76) oder aus Gl.(44) und (67) oder aus Gl.(68):

$$\bar{G}_{na} = \frac{1}{n_a} \int_0^{n_a} \tilde{G}_{na} dn_a = \frac{RT}{n_a} \int_0^{n_a} [\ln(p/p_s)] dn_a. \quad (80)$$

Zur Ermittlung der Entropien, Enthalpien und Energien der Adsorption wird Gl.(12) auf die Netto-Adsorption bezogen (Indices na statt ag) und darin die Differenz der Ausdrücke mit V vernachlässigt (kondensierte Phasen). Nach Einsetzen von $n_a \bar{S}_{na}$ und Gl.(23) und (57) resultiert dann:

$$\bar{S}_{na} dT + d\tilde{G}_{na} + \frac{1}{n_a} d\Phi = 0. \quad (81)$$

Diese Gleichung gilt ebenso wie alle folgenden nur unter der Bedingung: $\Omega = \text{const.}$ Setzt man darin $d\tilde{G}_{na} = 0$, so folgt:

$$\bar{S}_{na} = - \frac{1}{n_a} (\partial \Phi / \partial T) \tilde{G}_{na, \Omega}. \quad (82)$$

Zwei weitere Bestimmungsmöglichkeiten für die integrale molare Netto-Adsorptionsentropie ergeben sich, indem in Gl.(81) die Gl.(79) eingesetzt bzw. $d\Phi = 0$ gesetzt wird. Sie wurden schon auf andere Weise gewonnen, siehe Gl.(52) bzw. Gl.(53) mit \tilde{G}_{na} statt \bar{G}_{na}^y aus Gl.(60). Für die weitere Rechnung wird Gl.(81) umgeformt und mit Gl.(57) gebildet:

$$\bar{S}_{na} dT + (\Delta \mu_{na}/T) dT + T d(\Delta \mu_{na}/T) + \frac{1}{n_a} d\Phi = 0. \quad (83)$$

Jetzt wird zuerst Gl.(63), dann die CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung $RT d \ln p_s = - (\bar{H}_{kon}/T) dT$ und ferner Gl. (49) eingesetzt:

$$\bar{S}_{ga} dT + RT d(\ln p) + \frac{1}{n_a} d\Phi = 0. \quad (84)$$

Zur Bestimmung der integralen molaren Gas-Adsorptionsentropie wird hierin $d(\ln p)$ bzw. $d\Phi$ gleich Null gesetzt und mit Gl.(31) erhalten:

$$\bar{S}_{ga} = \bar{H}_{ga}^\gamma/T = - \frac{1}{n_a} (\partial \Phi / \partial T)_{p, \Omega}, \quad (85)$$

$$\bar{H}_{ga}^\gamma = - RT^2 (\partial \ln p / \partial T)_{\Phi, \Omega}. \quad (86)$$

Gl.(86) entspricht T. L. HILLS³ „iso- φ -equation“, womit zum erstenmal eine Bestimmungsgleichung für die „equilibrium heat of adsorption“, die gleich der integralen molaren Gas-Adsorptions- γ -Enthalpie ist, gefunden wurde. Aus Gl.(83) entstehen mit Gl.(45) und (57)

$$(\bar{H}_{na}^\gamma/T) dT + T d(\tilde{G}_{na}/T) + \frac{1}{n_a} d\Phi = 0, \quad (87)$$

$$\bar{H}_{na}^\gamma = - T^2 [\partial (\tilde{G}_{na}/T) / \partial T]_{\Phi, \Omega} = - (T/n_a) (\partial \Phi / \partial T)_{\tilde{G}_{na}/T, \Omega} \quad (88)$$

als Bestimmungsmöglichkeiten der integralen molaren Netto-Adsorptions- γ -Enthalpie. Wird in Gl.(87) nun $T d(\Phi/T) + (\Phi/T) dT$ und aus Gl.(43) und (45) $\bar{H}_{na} = \bar{H}_{na}^\gamma + \bar{\Phi}$ eingesetzt, so resultiert:

$$(\bar{H}_{na}/T) dT + T d(\tilde{G}_{na}/T) + (T/n_a) d(\Phi/T) = 0, \quad (89)$$

$$\bar{H}_{na} = - (T^2/n_a) [\partial (\Phi/T) / \partial T]_{\tilde{G}_{na}/T, \Omega} = - T^2 [\partial (\tilde{G}_{na}/T) / \partial T]_{\Phi/T, \Omega}. \quad (90)$$

Als einfachste Bestimmungsgleichung für die integrale molare Netto-Adsorptionsenthalpie \bar{H}_{na} [gemäß Gl.(50) gleich \bar{U}_{na}] wird durch Einsetzen von Gl.(79) in Gl.(90) erhalten:

$$\bar{H}_{na} = \bar{U}_{na} = - T^2 [\partial (\bar{G}_{na}/T) / \partial T]_{n_a, \Omega}. \quad (91)$$

Die integrale molare Netto-Adsorptionsentropie \bar{S}_{na} berechnet man danach aus $\bar{S}_{na} = (\bar{H}_{na} - \bar{G}_{na})/T$ oder auch unmittelbar mit Hilfe von Gl.(52). Die übrigen Gleichungen, die nicht n_a als Festparameter enthalten, sind zur Auswertung weniger geeignet, da die Größen \bar{G}_{na} , \tilde{G}_{na} und $\bar{\Phi}$ aus der Adsorptionsisotherme als Funktionen von n_a erhalten werden und auf Funktionen von Φ usw. graphisch umgerechnet

werden müßten. Dasselbe gilt dann umgekehrt für die daraus ermittelten Größen. Durch vorstehende Gleichungen sind nach den differentialen nunmehr auch alle integralen molaren Reaktionsgrößen bestimmt, d. h. letzten Endes auf die aus dem Experiment zu erhaltende Funktion $p/p_s = p/p_s(n_a, T)_\Omega$ zurückgeführt worden.

7. Spezifische Reaktionsgrößen und Sättigungs-Adsorption

Bei vielen anderen Grenzflächenreaktionen ist die Ermittlung der beteiligten Substanzmenge nicht möglich. Um deshalb die Verbindung der Gasadsorption z. B. zur Benetzung herstellen zu können, müssen für die Reaktionsgrößen der Adsorption auch spezifische Größen, die sich auf die Flächeneinheit beziehen, eingeführt werden. Diese erhält man aus den auf das System bezogenen Reaktionsgrößen auf demselben Wege wie die spezifischen Grenzflächenfunktionen, nämlich entsprechend Gl.(I, 27):

$$(\partial C_{ag}/\partial \Omega)_{T, p, \Delta\gamma} = C_{ag}/\Omega = c_{ag}. \quad (92)$$

Wenn T , p , $\Delta\gamma$ festgehalten werden, so ist gemäß Gl.(20) auch $\mu_a^{w'}$ fixiert. Die spezifischen Größen sind also Gleichgewichts-Größen und werden mit der entsprechenden Minuskel bezeichnet. Die Umrechnung der integralen molaren Größen geschieht durch $c_{ag} = n_a \bar{C}_{ag}/\Omega = \Gamma \bar{C}_{ag}$ mit Hilfe der Oberflächenkonzentration Γ . Aus Gl.(30) und (23) ergibt sich, daß $g_{ga} = \Delta\gamma$, d. h. die spezifische freie Gas-Adsorptionsenthalpie gleich der spezifischen Adsorptionsarbeit ist. Aus Gl.(60) resultiert als spezifische freie Netto-Adsorptions- γ -Enthalpie

$$g_{na}^\gamma = \Gamma R T \ln(p/p_s) \quad (93)$$

und aus Gl.(79) mit Gl.(60) und (23) als spezifische freie Enthalpie bzw. Energie der Netto-Adsorption:

$$g_{na} = f_{na} = \Delta\gamma + g_{na}^\gamma. \quad (94)$$

Ferner folgt aus Gl.(82) mit Gl.(60)

$$s_{na} = -(\partial \Delta\gamma / \partial T)_{g_{na}^\gamma, \Omega}. \quad (95)$$

Für den Fall, daß die Netto-Adsorption beim Druck $p = p_s$ vor sich geht, soll der Vorgang mit Sättigungs-Adsorption bezeichnet

werden, und die spezifischen Reaktionsgrößen der Sättigungs-Adsorption sollen mit dem Index as versehen werden. Also ist

$$f_{as} = f_{na}(p = p_s) = g_{na}(p = p_s) = \Delta\gamma(p = p_s) \quad \text{und} \quad g'_{na}(p = p_s) = 0.$$

Die Oberflächenspannung eines Festkörpers mit Adsorbat, das im Gleichgewicht mit dem gesättigten Dampf steht, wird mit γ_{sv} bezeichnet. Aus Gl.(5) und (66) ergibt sich dann als spezifische freie Sättigungs-Adsorptionsenergie:

$$f_{as} = \gamma_{sv} - \gamma_s = - \frac{RT}{\Omega} \int_{p/p_s \rightarrow 0}^{p/p_s = 1} n_a d \ln(p/p_s). \quad (96)$$

Für die spezifische Sättigungs-Adsorptionsentropie wird

$$s_{as} = - (\partial f_{as} / \partial T)_{\Omega} \quad (97)$$

aus Gl.(95) gewonnen. Diese beiden Gleichungen dienen gemeinsam mit $u_{as} = f_{as} + Ts_{as}$ für die spezifische Sättigungs-Adsorptionsenergie zur Berechnung der spezifischen Größen der Sättigungs-Adsorption aus zwei Adsorptionsisothermen bei zwei verschiedenen Temperaturen. Wenn jedoch u_{as} kalorimetrisch gemessen werden kann, so ist eine genauere Bestimmung von s_{as} mit Hilfe einer Adsorptionsisotherme möglich.

Im Anschluß an die Ermittlung der differentialen und integralen molaren Reaktionsgrößen der Gas-Adsorption sowie der Netto-Adsorption wurden die spezifischen Reaktionsgrößen der Sättigungs-Adsorption behandelt, da diese die Grundlage für die Bestimmung von Benetzungsenergien bilden. In einer weiteren Arbeit sollen die beschriebenen Reaktionsgrößen der Adsorption aus experimentellen Isothermen berechnet werden.

Herrn Prof. Dr. H. HARTMANN und Herrn Privat-Dozent Dr. I. HALASZ, Frankfurt (Main), bin ich für anregende Diskussionen sehr dankbar.

Über die Wärmeleitfähigkeit der Ammoniumhalogenide im Bereich ihrer II/III-Umwandlungen* **

Von

KUNO APEL und CLARA VON SIMSON

Max-Volmer-Institut der Technischen Universität Berlin

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 29. März 1960)

Nach einem Überblick über die bisher vorliegenden Ergebnisse von Wärmeleitfähigkeits-(WLF)-Messungen im Bereich von Umwandlungen höherer Ordnung wird eine Meßanordnung mit plattenförmigem Versuchskörper beschrieben, mit der Messungen an polykristallinem NaCl , NH_4Cl , NH_4Br und NH_4J durchgeführt wurden. Hierbei zeigten sich charakteristische Stufen im Temperaturverlauf der WLF, die mit den jeweiligen Umwandlungstemperaturen zusammenfallen. Die Höhe der Stufe nimmt in der Reihenfolge Cl , Br , J stark ab, so daß sie beim Jodid nicht mehr zu erkennen ist. Dieses Verhalten der WLF wird diskutiert.

Die Wärmeleitfähigkeit (WLF) in Abhängigkeit von der Temperatur ist oft untersucht worden. Es fällt aber auf, daß nur wenige Arbeiten den Temperaturgang der WLF im Bereich von Umwandlungspunkten höherer Ordnung behandeln. So fanden GERRITSEN und VAN DEN STAR¹ ein steiles Maximum der WLF im Gebiet der Rotationsumwandlung des Methans bei 20°K, EUCKEN und SCHRÖDER² dagegen keine Änderung der WLF des festen Bromwasserstoffs im Bereich seiner beiden oberen Umwandlungspunkte bei 117 und 113°K, jedoch einen steilen Anstieg beim unteren Umwandlungspunkt von 89°K. ÜBERREITER und Mitarbeiter untersuchten durch Bestimmung

* Dem Andenken an F. E. SIMON, dem wir auch die Anregung zu diesen Untersuchungen verdanken.

** Auszugsweise aus der Dissertation K. APEL, Technische Universität Berlin, 1959.

¹ A. N. GERRITSEN und P. VAN DER STAR, *Physica* 9 (1942) 503.

² A. EUCKEN und E. SCHRÖDER, *Ann. Phys.* (5) 36 (1939) 609.

der Temperaturleitfähigkeit den Temperaturverlauf der WLF von Phenanthren³, glasigem Selen⁴ und von verschiedenen Polystyrolen⁵. Sie stellten eine Abnahme der WLF von Phenanthren bei 69°C fest, der Temperatur, bei der die Molwärme deutlich ansteigt, einen kleinen Abfall der WLF mit darauffolgendem steilen Anstieg beim glasigen Selen in der Nähe des Erweichungspunktes und mehr oder minder ausgeprägte Maxima der WLF von Polystyrolen im Einfriergebiet.

Tabelle 1

NH_4^-	III II					
	T_u °K	L_u cal/Mol	ΔV cm ³ /Mol	Gitter- änderung	Hysterese	Intervall- breite
— <i>F</i>	242,5	16	.	—	—	~5°
— <i>Cl</i>	242,8	200	~ + 0,16	+	~0,27°	~8°
— <i>Br</i>	234,4	80	~ - 0,06	+	~0,06°	~5°
— <i>J</i>	233,0	69	~ - 0,1	+	—	~10°

II — I						
NH_4^-	T_u °K	L_u cal/Mol	ΔV cm ³ /Mol	Gitter- änderung	Hysterese	Intervall- breite
— <i>F</i>	—	—	—	—	—	—
— <i>Cl</i>	457,5	1000	5,26	+	—	scharf
— <i>Br</i>	411	.	6,34	+	—	
— <i>J</i>	261	.	8,14	+	—	etwas unscharf

Angesichts dieser sehr verschiedenen Untersuchungsergebnisse erscheint es von Interesse, weitere Untersuchungen über den Temperaturverlauf der WLF im Bereich von Umwandlungspunkten höherer Ordnung durchzuführen, um so die vorhandenen Widersprüche aufzuklären oder Aufschlüsse über den Mechanismus der Wärmeleitung oder auch der Umwandlungen höherer Ordnung zu erhalten. Hierfür sind die Ammoniumhalogenide besonders geeignet, weil bei ihnen die im Bereich von etwa 230 bis 240°K liegenden II/III-

³ K. ÜBERREITER und H. J. ORTHMANN, Z. Naturforsch. 5a (1950) 101.

⁴ K. ÜBERREITER und H. J. ORTHMANN, Kolloid-Z. 147 (1956) 3, 129.

⁵ K. ÜBERREITER und S. NENS, Kolloid-Z. 123 (1951) 2/3, 92; K. ÜBERREITER und E. OTTO-LAUPMÜHLEN, Z. Naturforsch. 8a (1953) 664; sowie auch: Kolloid-Z. 133 (1953) 1, 26.

Umwandlungen bereits nach vielen Richtungen hin gründlich untersucht worden sind⁶. Tab. 1 gibt einen Überblick über die Umwandlungen der Ammoniumhalogenide.

Speziell für das Ammoniumchlorid liegen auch schon orientierende Messungen der WLF im Umwandlungsgebiet von v. SIMSON⁷ vor, die es in der vorliegenden Arbeit zu vertiefen und auf andere Ammoniumhalogenide auszudehnen galt.

Für die praktische Versuchsdurchführung war es zunächst wichtig, bei den nicht aus der Schmelze als Einkristall zu erhaltenden Ammoniumhalogeniden den Einfluß des Kristallgefüges auf die WLF zu untersuchen. Hierzu wurde die WLF des NH_4Cl an Proben mit verschiedenem polykristallinem Gefüge in einer Apparatur mit hohlzylindrischem Versuchskörper bestimmt. Es zeigte sich, daß das Kristallgefüge zwar den Absolutwert der WLF stark beeinflußt, relative Werte für die Beurteilung der Temperaturabhängigkeit jedoch nur wenig ändert. Dieser experimentelle Befund konnte auch durch einen einfachen Ansatz, bei dem jeder Korngrenze ein eigener, zusätzlicher Wärmewiderstand zugeordnet wird, bestätigt werden.

Damit war die Berechtigung gegeben, Messungen an polykristallinen Preßlingen durchzuführen. Hierfür wurde eine Apparatur mit plattenförmigem Versuchskörper benutzt, deren Aufbau Abb. 1 zeigt.

In einem einseitig geschlossenen Stahlrohr *K* befinden sich zwei bewegliche Stempel *G* sowie zwischen diesen zwei Tabletten aus Versuchsmaterial *A* und in der Mitte der metallene garnrollenförmige Heizkörper *B*. Durch die zwei Schraubenfedern *H* und die Verschraubung *I* steht das Ganze unter einer Vor-

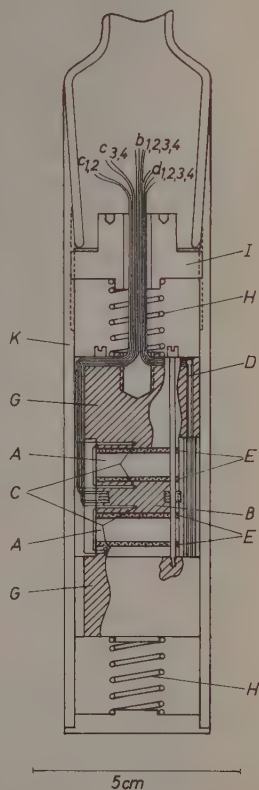


Abb. 1. Meßzelle der Plattenapparatur

⁶ A. EUCKEN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **45** (1939) 126; sowie L. A. K. STAVELEY, Quart. Rev. (Chem. Soc., London) **3** (1949) 1.

⁷ CL. v. SIMSON, Naturwissenschaften **38** (1951) 24, 559.

spannung von etwa 2 kg/cm^2 , wodurch der Heizkörper und die Kühlflächen an den beiden Stempeln immer fest am Versuchskörper anliegen. Die Tabletten aus Versuchsmaterial hatten einen Durchmesser von 20 mm, eine Höhe von 6,2 mm und wurden durch Pressen von polykristallinem Pulver hergestellt. Zwischen Tabletten und Heizkörper einerseits bzw. Kühlfläche andererseits befindet sich zur Vermeidung von Übergangswiderständen eine etwa 0,9 mm starke Schicht aus Graphit *E*. Sie wurde nach Vorpressen der Tablette pulverförmig aufgebracht und war nach dem endgültigen Pressen fest mit dem Versuchsmaterial verbunden. Bei der guten den Metallen gleichen WLF des Graphits und seiner geringen Härte, die bewirkt, daß Heiz- und Kühlflächen stets auf der ganzen Fläche anliegen, wurden so die Übergangswiderstände ganz ausgeschaltet. Gleichzeitig schützt die Graphitschicht die metallenen Heiz- und Kühlflächen vor dem korrodierenden Einfluß des Versuchsmaterials. Der Heizkörper mit Konstantanwicklung besitzt zwei feine radiale Bohrungen, die Kühlflächen je eine zur Aufnahme von zwei Kupfer-Konstantan-Thermoelementen *C*, die aus 0,2 mm starken Drähten zusammengelötet sind. Die Temperatur der Kühlflächen konnte durch das Platinwiderstandsthermometer *D* bestimmt werden. Es war in einem kleinen Messingrohr *F* untergebracht, das sich zwischen den Stempeln befand und mit dem unteren Stempel in innigem thermischem Kontakt stand.

Tabelle 2

Substanz	Dichte		$\frac{a}{b} \cdot 100$
	a) pyknometrisch	b) röntgenographisch	
NH_4Cl	1,530	1,536	99,6
NH_4Br	2,530	2,548	99,3
NH_4J	2,508	2,563	97,9
$NaCl$	2,099	2,163	97,1

Um die WLF bei verschiedenen Temperaturen messen zu können, wurde die Meßzelle in einen Tieftemperaturthermostaten eingehängt, der im Bereich von 0°C bis -65°C regelbar war.

Die tablettenförmigen Meßkörper wurden aus feinkristallinen Substanzen der Fa. Merck zusammen mit den Graphitschichten gepreßt. Die maximale Kraft der verwendeten hydraulischen Presse betrug

15 t, mit der jedoch nur NH_4Cl und NH_4Br gepreßt wurden. NH_4J mußte wegen der Verschiebung des I/II-Umwandlungspunktes bei erhöhtem Druck, $NaCl$ aus mechanischen Gründen mit geringerer Kraft gepreßt werden. Zur Charakterisierung der Preßlinge sind in Tab.2 die an ihnen pyknometrisch bestimmten Dichten den röntgenographischen gegenübergestellt.

Um die Messung der WLF nicht durch zusätzlichen Wärmetransport in Form von Wärmestrahlung zu verfälschen, mußte bei sehr

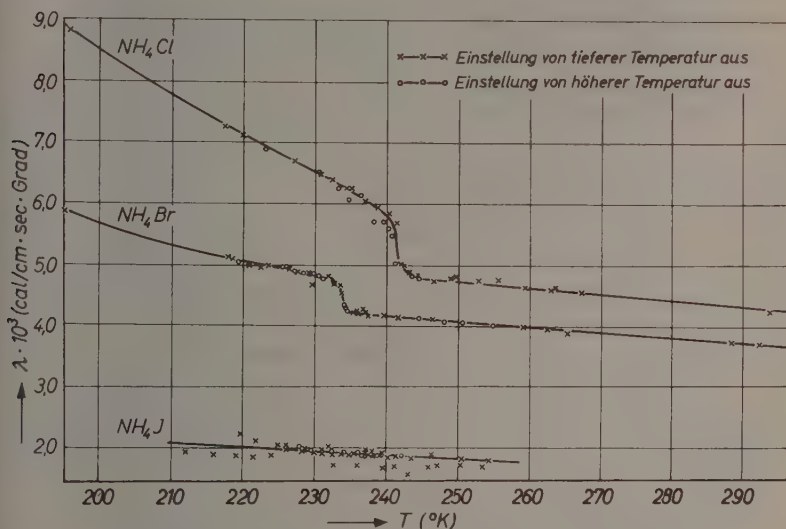


Abb. 2. Wärmeleitfähigkeit der Ammoniumhalogenidpreßlinge

kleinem Temperaturgefälle — im Mittel etwa $0,5^\circ$ — gemessen werden. Andererseits gewinnt dann die Unsicherheit bei der Messung der kleinen Thermospannungen an Bedeutung, so daß der Fehler der WLF-Messung auf max. 5% geschätzt werden kann.

Die Ergebnisse der Messungen zeigen Abb.2 und 3. Das $NaCl$ (Abb.3), das als Substanz ohne Umwandlungspunkt im betrachteten Temperaturintervall als Eichsubstanz mitgemessen wurde, weist eine normale Temperaturabhängigkeit der WLF auf. Demgegenüber zeigen bei den Ammoniumhalogeniden (Abb.2) das Chlorid und das Bromid deutliche Stufen im Temperaturverlauf der WLF, die mit den Umwandlungstemperaturen zusammenfallen. Die Höhe der Stufe ist

beim Bromid deutlich kleiner; beim Jodid ist überhaupt keine Unregelmäßigkeit im Temperaturverlauf mehr zu erkennen. Es kann angenommen werden, daß hier nur eine sehr kleine Stufe auftritt oder aber die II/III-Umwandlung keinen Einfluß auf die WLF ausübt. Eine Entscheidung hierüber wird erschwert, weil die Messungen am Jodid nicht immer gut reproduzierbar waren – vermutlich wegen der nur schwach gepreßten Tabletten – und deshalb mit einem größeren Fehler behaftet sind. Genauso ist es nicht möglich zu entscheiden, ob

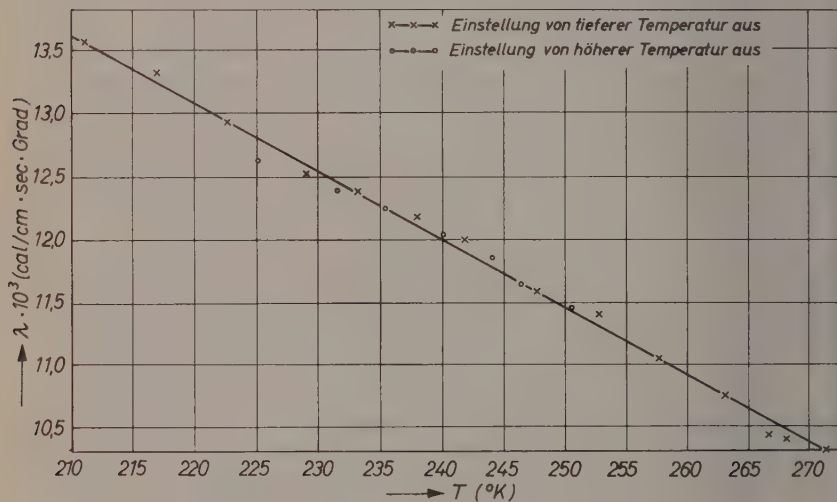


Abb. 3. Wärmeleitfähigkeit des Natriumchloridpreßlings

im Temperaturverlauf der WLF eine Hysterese auftritt. Beim NH_4Cl ergeben sich zwar Unterschiede, je nachdem, ob von höherer oder tieferer Temperatur aus gemessen wurde. Diese Schwankungen liegen jedoch innerhalb der Fehlergrenzen.

Bei der hier aufgefundenen Beeinflussung des Temperaturverlaufs der WLF durch eine Umwandlung höherer Art entsteht zuerst die Frage, ob ein derartiges Phänomen bereits beobachtet worden ist.

Tatsächlich ist dies nicht der Fall; nur bei der WLF des festen Bromwasserstoffs, den EUCKEN und SCHRÖDER² untersucht haben, findet sich ein dem hier gefundenen ähnlicher Temperaturverlauf der WLF. Dieser wird von den Autoren als ein steiles Maximum der WLF angesprochen, obwohl sie Meßergebnisse über den höchsten Punkt

hinaus nicht mitgeteilt haben und ohne eine solche Messung eine Entscheidung, ob wirklich ein Maximum oder wie hier eine Stufe der WLF vorliegt, nicht getroffen werden kann.

Der Versuch, die Wirkung der graduellen Umwandlung der Ammoniumhalogenide auf die WLF zu deuten, wird durch die Theorie der WLF von DEBYE⁸ ermöglicht. Hiernach gilt für die WLF (λ) des dielektrischen Festkörpers:

$$\lambda = \text{const} \cdot c_v \cdot U \cdot \varrho \cdot A. \quad (1)$$

Hierbei bedeuten: c_v spezifische Wärme, U Schallgeschwindigkeit als Fortpflanzungsgeschwindigkeit thermischer Schwingungen, ϱ Dichte und A freie Weglänge des Energietransports, das ist die Weglänge, nach der die Amplitude der Wärmeschwingung auf einen bestimmten Bruchteil, etwa den e -ten Teil, abgenommen hat.

Die aus Analogiebetrachtungen zur kinetischen Theorie der Gase hergeleitete Formel DEBYES stimmt qualitativ gut mit der Erfahrung überein.

Bei der geforderten Proportionalität zwischen WLF und c_v ist es zunächst bemerkenswert, daß die II/III-Umwandlung mit ihrem steilen Maximum im Temperaturverlauf der Molwärme nicht ein ähnliches Maximum bei der WLF hervorruft. Beispiele für das Auftreten derartiger Maxima der WLF sind festes Methan¹ und die von EIGEN⁹ gedeutete ungewöhnlich hohe WLF des Wassers, bei dem ein zusätzlicher Transport von Dissoziationswärme der H_2O -Assoziate stattfindet.

Wenn bei den vorliegenden Messungen trotzdem keine Parallelität zwischen WLF und Mol- bzw. Umwandlungswärme vorhanden ist, so kann dieses Ergebnis nur dadurch gedeutet werden, daß der der Umwandlung zukommende Molwärmeanteil nicht für den Energietransport herangezogen wird, d. h. daß nicht alle Freiheitsgrade zum Energieaustausch befähigt sind. Eine derartige Annahme wurde bereits von RIEDEL¹⁰ zur Beschreibung der WLF organischer Flüssigkeiten gemacht und steht in guter Übereinstimmung mit Messungen der Schalldispersion in Flüssigkeiten von KNESER¹¹. Ein ähnlicher Fall

⁸ P. DEBYE, Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität, 19 bis 60, Berlin 1914.

⁹ M. EIGEN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56 (1952) 176.

¹⁰ L. RIEDEL, Mitt. kältetechn. Inst. Reichsforschungsanst., Lebensmittel-frischhalt., Techn. Hochschule Karlsruhe, 1948 3.

¹¹ H. O. KNESER, Naturwissenschaften 34 (1947) 54.

liegt nach WICKE und FRANCK¹² bei der Wärmeleitung im gasförmigen Fluor vor. Fluor hat trotz einer großen Dissoziationswärme, die sich in der WLF bemerkbar machen sollte, nur eine relativ geringe WLF. WICKE und FRANCK nehmen daher an, daß die F_2 -Molekel nur eine sehr kleine Verweilzeit am Heizdraht besitzt, so daß die Dissoziationswärme nicht aufgenommen werden kann.

Während es sich bei den angeführten Beispielen um Relaxationserscheinungen handelt, kann die fehlende Proportionalität zwischen Molwärme und WLF bei den Ammoniumhalogeniden anders gedeutet werden. Die im Verlauf der Umwandlung auftretende Hysterese deutet auf das Vorhandensein eines W-förmigen Potentialverlaufs mit zwei Potentialmulden hin. Durch die Schwierigkeiten beim Übergang von einer Mulde zur anderen wird die Gleichgewichtseinstellung zwischen den Gitterbausteinen behindert, wodurch für die Energieübertragung einzelne Molwärmeanteile nicht zur Verfügung stehen.

Kann so das Ausbleiben eines Maximums der WLF im Umwandlungsgebiet erklärt werden, muß für den Abfall der WLF beiden Formen der Ammoniumhalogenide eine verschiedene WLF zugeordnet werden.

Hierbei ergibt sich die Frage, auf welchen der drei in Gl.(1) noch vorhandenen Parameter — U , ρ , A — eine derartige Abnahme der WLF zurückzuführen ist. Sicher ist der Einfluß der Dichte zu vernachlässigen, da die Volumenänderung bei den drei Ammoniumhalogeniden im Verlauf der Umwandlung zu klein und außerdem von verschiedenem Vorzeichen ist. Hätte die Dichte wirklich einen Einfluß auf die WLF, so müßten sich gegensinnige Änderungen der WLF im Umwandlungsgebiet bemerkbar machen.

Die Frage, ob sich die Schallgeschwindigkeit beim Durchlaufen des Umwandlungspunktes ändert, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Nach der klassischen Theorie ist die Schallgeschwindigkeit der Wurzel aus Elastizitätsmodul durch Dichte proportional. Eine bemerkbare Abnahme der Schallgeschwindigkeit verlangt deshalb bei der geringen Dichteänderung und der Wurzelabhängigkeit eine starke Abnahme des Elastizitätsmoduls, die bei der vorliegenden Umwandlung als wenig wahrscheinlich angesehen werden muß.

Daher muß A , die freie Weglänge des Energietransports, für die Abnahme der WLF verantwortlich gemacht werden. Dies bedeutet,

¹² E. WICKE und E. U. FRANCK, Angew. Chem. 66 (1954) 701.

daß in der II-Form der Ammoniumhalogenide eine Zunahme der Kopplung der Wärmeschwingungen einsetzt, wodurch λ abnehmen würde. Ein derartiges Verhalten von λ wird verständlich, wenn die graduelle Umwandlung als ein Übergang in eine weniger geordnete Form angesehen wird. Der sehr große Unterschied von λ und damit der WLF bei Zuständen extremer Ordnung und Unordnung wie etwa beim Quarzkristall und Quarzglas ist bereits lange bekannt. Er beträgt im hier betrachteten Temperaturintervall nach EUCKEN¹³ etwa 1 bis 2 Zehnerpotenzen.

Auch bei Phasenumwandlungen erster Art, die stets mit einer Gitteränderung verbunden sind, treten sprunghafte Änderungen der WLF auf, wie das Beispiel des rhombischen und monoklinen Schwefels¹⁴ zeigt. Bedenkt man, daß bei der II/III-Umwandlung der Ammoniumhalogenide eine, wenn auch nur geringfügige Gitteränderung eintritt, so trägt auch dieser Umstand zur Abnahme der WLF bei.

Indessen gibt gerade dieses Argument keine Erklärung für die verschiedene Höhe der WLF-Stufe, da die Gitteränderung bei allen drei Ammoniumhalogeniden sehr ähnlich ist. Die Deutung dieses Effektes ergibt sich zunächst aus dem Vergleich der bei der II/III-Umwandlung auftretenden Umwandlungswärmen oder auch, bei fast konstanter Umwandlungstemperatur, aus dem Vergleich der Umwandlungsentropien. Da diese beim Chlorid wesentlich größer als beim Bromid und Jodid ist, stellt die Umwandlung beim Chlorid den größten Eingriff in die bestehenden Verhältnisse dar und übt deshalb auch den stärksten Einfluß auf die WLF aus.

Zu einer ähnlichen Aussage gelangt man auch, wenn die verschiedenen Ionenradien des Chlor-, Brom- und Jod-Ions in Betracht gezogen werden. Sie betragen 1,81 Å für das Cl^- , 1,96 Å für das Br^- und 2,20 Å für das I^- -Ion, während für den Radius des NH_4^+ -Ions 1,43 Å einzusetzen ist. Betrachtet man nun einen Teil des raumzentrierten Gitters der Form II — wegen der geringen Deformation des Gitters bei der Umwandlung sind die Überlegungen auch sicher für das Gitter der Form III gültig —, in dem ein Ammoniumion von acht Halogenionen umgeben ist, so werden die Dimensionen des so gebildeten Würfels entweder durch die Kantenlänge, d. h. $2r_{Hal}$, oder durch die Raumdiagonale, d. h. $2r_{Hal} + 2r_{NH_4}$, bestimmt. Eine Entscheidung darüber

¹³ A. EUCKEN, Ann. Physik **34** (1911) 185.

¹⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-Chem. Tabellen, 5. Aufl. Bd. II, 1053 sowie 2. Erg. Bd., 1276 und 6. Aufl. Bd. IV, Teil III, 13.

gibt das Verhältnis dieser Raumdiagonalen zu der Raumdiagonalen $2r_{Hal} \cdot \sqrt{3}$, das in Tab. 3 angegeben ist

Hieraus ergibt sich, daß beim NH_4Cl die Würfel diagonale größer ist als der Abstand Halogen—Halogen-Ion, beim NH_4Br sich beide

Tabelle 3

	$2r_{Hal}$	$2r_{Hal} \cdot \sqrt{3}$	$2r_{Hal} + 2r_{NH_4}$	$\frac{2r_{Hal} \cdot \sqrt{3}}{2r_{Hal} + 2r_{NH_4}}$
NH_4Cl	3,62	6,27	6,48	0,97
NH_4Br	3,92	6,79	6,78	1,00
NH_4J	4,40	7,62	7,26	1,05

Abstände entsprechen, während beim NH_4J der Abstand Halogen—Halogen-Ion für die Gitterdimension maßgebend ist. Daraus resultiert eine in der Reihenfolge Cl , Br , J zunehmende Möglichkeit des Wärmetransports über die in den Würfelkanten benachbarten Halogenionen gegenüber dem Transport Halogen— NH_4 —Halogen-Ion. Es ist klar, daß in diesem Fall eine die WLF negativ beeinflussende Desorientierung des NH_4 -Ions weniger ins Gewicht fallen wird.

Den Temperaturverlauf der WLF im Bereich von Umwandlungspunkten höherer Art beeinflussen daher mindestens zwei Faktoren, und zwar die mögliche Behinderung einer Teilnahme der Umwandlungswärme am Energietransport und der Einfluß der aufgenommenen Umwandlungsentropie auf die Transporteigenschaften des Gitters. Vom ersten Faktor wird der Grad der Proportionalität zwischen Molwärme und WLF beeinflusst, während der zweite, mit der freien Weglänge als Maß für die Kopplung der Wärmewellen, den Absolutbetrag der WLF beiderseits des Umwandlungspunktes bestimmt. Auf Grund dieser Anschauung können die mannigfachen Unterschiede der Versuchsergebnisse an verschiedenen Systemen erklärt werden, da beide Einflüsse zuweilen für sich allein, meist aber in allen Abstufungen gemeinsam wirksam werden können.

Wir danken Herrn Prof. Dr. I. N. STRANSKI für die Liebenswürdigkeit, mit der er uns die Einrichtungen des Max-Volmer-Instituts zur Verfügung gestellt hat.

Die eine von uns dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Gesellschaft der Freunde der Technischen Universität für die Unterstützung dieser Untersuchung.

Der Selbstdiffusionskoeffizient von Bleitetramethyl

Von

W. BAMBYNEK *

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

(Eingegangen am 23. März 1960)

Mit Hilfe von $C-14$ indizierter Substanz wird der Selbstdiffusionskoeffizient von Bleitetramethyl im Temperaturbereich von 15 bis 30°C gemessen. Daneben sind im gleichen Temperaturbereich Messungen der Dichte, der Viskosität und des Brechungsindex durchgeführt worden.

Die Ergebnisse werden mit entsprechenden Werten von Zinntetramethyl verglichen. Die Moleküle dieser Stoffe haben gleiches Volumen, während sich die Massen um den Faktor 1,5 unterscheiden. Das Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten ist innerhalb der Meßgenauigkeit gleich dem Kehrwert der Wurzel aus dem Verhältnis der Massen. Dieses empirisch gefundene Ergebnis läßt sich unter speziellen Voraussetzungen theoretisch deuten, die aber bei dem Stoffpaar Zinntetramethyl—Bleitetramethyl nicht hinreichend erfüllt sind.

Im Zusammenhang mit in der Literatur vorhandenen theoretischen Ansätzen zur Diffusion in binären Gemischen¹⁻⁴ wurde der Selbstdiffusionskoeffizient von Bleitetramethyl gemessen. In einer früheren Arbeit⁵ ist über die Messung des Selbstdiffusionskoeffizienten von Zinntetramethyl berichtet worden. Unabhängig von dem weitgespannten Ausgangsproblem erscheint der Vergleich der Ergebnisse der Selbstdiffusionsmessungen interessant, da die Moleküle der untersuchten Stoffe gleiche tetraedrische Symmetrie und angenähert gleiche Größe haben, während sich die Massen um den Faktor 1,5 unterscheiden. Auf die Gleichheit der Volumina weisen auch die aus Streumessungen ermittelten Abstände der C -Atome vom Zentralatom hin,

* Dissertation, Göttingen 1959.

¹ O. LAMM, J. physic. Chem. **51** (1947) 1063; Acta chem. scand. **8** (1954) 1120; weitere Zitate in: J. physic. Chem. **59** (1955) 1149.

² C. S. HARTLEY and J. CRANK, Trans. Faraday Soc. **45** (1949) 801.

³ S. PRAGER, J. chem. Physics **21** (1953) 1344.

⁴ K. F. ALEXANDER, Z. physik. Chem. **203** (1954) 181.

⁵ W. BAMBYNEK und V. FREISE, Z. physik. Chem. Neue Folge **7** (1956) 317.

die beim Bleitetramethyl $2,20 \pm 0,01 \text{ \AA}^6$ und beim Zinnetramethyl $2,18 \pm 0,03 \text{ \AA}^7$ betragen.

1. Experimenteller Teil

Der Selbstdiffusionskoeffizient von Bleitetramethyl wurde mit der zuerst von ANDERSON und SADDINGTON⁸ angegebenen und von WANG⁹ weiterentwickelten Kapillar-Methode in der bereits für Zinnetramethyl benutzten Anordnung⁵ gemessen. Hierbei wird der Stoffaustausch zwischen einer mit radioaktiv-indizierter Substanz gefüllten Kapillare und dem mit inaktiver Substanz gefüllten Gefäß durch Bestimmung der Abnahme an Radioaktivität der Substanz in der Kapillare ermittelt.

Die Versuchszeit war so bemessen, daß etwa die Hälfte der indizierten Substanzmenge aus der Kapillare hinausdiffundierte. Sie betrug je nach Kapillarlänge 40 bis 70 Stunden. In Vorversuchen haben wir die richtige Ruhrgeschwindigkeit in der früher beschriebenen Weise bestimmt⁵. Die Diffusionsversuche wurden stets mit 2 Kapillaren durchgeführt. Dadurch konnte nachgeprüft werden, ob während des Versuches die Bedingung der „idealen Ruhrgeschwindigkeit“ gewährleistet war. Die Temperatur war auf $0,02^\circ\text{C}$ konstant.

Die Bestimmung der vor und nach dem Diffusionsversuch in den Meßkapillaren vorhandenen Tracermengen erfolgte dadurch, daß der Kapillarinhalt als Füllgas in einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr verwandt und die Charakteristik (die in der Zeiteinheit gezählten Impulse aufgetragen gegen die am Zählrohr angelegte Spannung) aufgenommen wurde. Über die Verwendung von Bleitetramethyl als Füllgas von GEIGER-MÜLLER-Zählrohren ist in der Literatur bereits berichtet worden^{10,11}. Die Autoren erhielten selbstlöschende Auslösezählrohre und Plateaus von 100 bis 250 Volt Länge. Wir konnten ihre Ergebnisse nicht bestätigen, obwohl wir die Substanzen verfeinerten Reinigungsmethoden unterwarfen und auf peinlich sauberes Arbeiten achteten.

Die nach jedem Impuls mit großer Häufigkeit auftretenden Nachentladungen bewirkten, daß die Plateaus der Charakteristiken einen für radioaktive Messungen zu großen (größer als 10% bei 100 Volt

⁶ C. H. WONG and V. SCHOMAKER, J. chem. Physics 28 (1958) 1007.

⁷ L. O. BROCKWAY and H. O. JENKINS, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 2036.

⁸ J. S. ANDERSON and K. SADDINGTON, J. chem. Soc. [London] 1949, 381.

⁹ J. H. WANG, J. Amer. chem. Soc. 74 (1952) 1182, 6317; 75 (1953) 510.

¹⁰ A. S. KESTON, Rev. scient. Instruments 14 (1943) 293.

¹¹ C. L. MEAKER, C. S. WU and L. J. RAINWATER, Physic. Rev. 73 (1948) 1240.

Spannungssteigerung) und nicht reproduzierbaren Anstieg zeigten. Diese Schwierigkeiten ließen sich beheben, wenn man nach jedem Impuls mit äußeren Schaltelementen die Löschung der Entladung erzwang. Auf diese Weise war das Zählrohr während einer gewissen Zeit τ , der Totzeit, unempfindlich. Bei dieser Art der Löschung werden jedoch alle die Elementarereignisse nicht registriert, die in das Totzeitintervall fallen. Die Anzahl N der pro Zeiteinheit stattgefundenen Elementarereignisse erhält man aus der Anzahl n der pro Zeiteinheit registrierten Ereignisse mittels der Formel¹²

$$N = \frac{n}{1 - \tau n}. \quad (1)$$

Für die Messung der Totzeit empfiehlt sich eine Zwei-Präparaten-Methode. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß man das Zählrohr mit einem Präparat „1“ bestrahlt. Man registriert n_1 Impulse pro Zeiteinheit. Dann bestrahlt man zusätzlich mit einem Präparat „2“ und registriert n_{12} Impulse pro Zeiteinheit. In einer dritten Messung bestrahlt man das Zählrohr mit Präparat „2“ allein und registriert n_2 Impulse pro Zeiteinheit. Berücksichtigt man noch den Nulleffekt, bei dem man a Impulse pro Zeiteinheit registriert, so gelten die Beziehungen

$$\begin{aligned} N_1 + A &= \frac{n_1}{1 - \tau n_1}; & N_2 + A &= \frac{n_2}{1 - \tau n_2}; \\ N_{12} + A &= \frac{n_{12}}{1 - \tau n_{12}}; & A &= \frac{a}{1 - \tau a}. \end{aligned} \quad (2)$$

In diesen Gleichungen bedeuten kleine Buchstaben die registrierten und große Buchstaben die tatsächlich stattgefundenen Elementarereignisse. Bezeichnet man mit K das Verhältnis der Präparatenstärken $K = N_2/N_1$ und beachtet die Beziehung $N_{12} = N_1 + N_2$, so kann man die Gl. (2) koppeln und daraus K und τ berechnen. Die Rechnung ergibt

$$K^2 = \frac{(n_{12} - n_1)(n_2 - a)}{(n_{12} - n_2)(n_1 - a)}; \quad \tau = \frac{K + 1 - \alpha}{(K + 1)n_{12} - \alpha n_1} \quad (3)$$

wobei $\alpha = \frac{n_{12} - a}{n_1 - a}$ bedeutet.

Die Gleichungen (3) enthalten nur meßbare Größen. Die Größe K gibt zusätzlich eine Aussage über die Reproduzierbarkeit der Präparatenlage.

Mit Hilfe dieser Methode haben wir in einer Voruntersuchung die Charakteristiken der mit Bleitetramethyl gefüllten Zählrohre aufgenommen. Es zeigte sich, daß die Kurven nur dann reproduzierbare Plateaus aufwiesen, wenn die Substanz gut gereinigt und im Vakuum

¹² K. SCHMEISER, Radioaktive Isotope, Berlin, 1957.

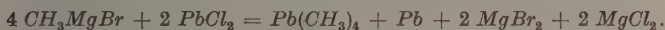
entgast worden war. Die Plateaulänge lag zwischen 200 und 350 Volt, ihr Anstieg zwischen 2 und 3% bei 100 Volt Spannungssteigerung. Bei konstanter, radialer Einstrahlung ist die mittlere Plateauhöhe vom Gasdruck im Rohr unabhängig, während die Plateaulänge von ihm abhängt und bei 10 mmHg ein Maximum durchläuft. Bei Zählrohren, die mit einer Mischung von inaktivem und C-14 indiziertem Bleitetramethyl gefüllt waren, bei denen sich also die Strahlungsquelle im Rohr befand, hängt die mittlere Plateauhöhe linear von der Konzentration an beigemischtem aktivem Bleitetramethyl ab. Die Bestimmung der Totzeit erfolgt in diesem Falle in gleicher Weise wie bei den mit inaktivem Bleitetramethyl gefüllten Rohren. Mit a werden dabei die Impulse bezeichnet, die man infolge der Beimischung von aktiver Substanz im Rohr ohne äußere Einstrahlung registriert. Der Nulleffekt der Anordnung ist klein gegen a und kann vernachlässigt werden. Die abgeleiteten Gleichungen (3) dürfen dann unter Beachtung der veränderten Bedeutung von a auch auf dieses Problem angewandt werden. Es können auf diese Weise C-14 Aktivitäten bis zu 10^{-9} Curie mit einem Fehler von etwa 2% bestimmt werden.

Die Bestimmung der Konzentration an radioaktivem Bleitetramethyl wurde im Prinzip auf folgende Weise durchgeführt. Die zu untersuchende radioaktive Flüssigkeit wird mit einer geeigneten Apparatur aus der Meßkapillare in ein Zählrohr hineinverdampft. Dazu gibt man so viel inaktiven Bleitetramethyldampf, bis der gewünschte Gasdruck im Rohr erreicht ist. Danach wird die Charakteristik des Zählrohres aufgenommen und die mittels der Totzeit korrigierte Anzahl der Impulse pro Minute $N(t)$ in der Mitte des Plateaus bestimmt. Von dieser Impulszahl zieht man den Nulleffekt ab. Man erhält ihn so, daß man das Zählrohr nur mit inaktivem Bleitetramethyl füllt, die Charakteristik aufnimmt und ebenfalls die korrigierten Impulse pro Minute A in der Mitte des Plateaus zählt. Die mittlere Plateauhöhe wurde deshalb als Bezugspunkt gewählt, weil es nicht immer möglich war, genau den gewünschten Gasdruck einzustellen. Da sich aber die mittlere Plateauhöhe mit dem Druck nicht ändert, sondern nur eine Funktion der Konzentration an radioaktiver Substanz im Zählrohr ist, können auf diese Weise Messungen miteinander verglichen werden, bei denen der Gasdruck im Rohr nicht genau übereinstimmt. Die Aktivität N des indizierten Bleitetramethyls nach dem Diffusionsversuch ist dann gegeben durch $N = N(t) - A$.

Füllt man dieselbe Meßkapillare mit radioaktivem Bleitetramethyl der gleichen spezifischen Aktivität, zählt die Impulse pro Minute $N(0)$ in der gleichen Weise wie oben beschrieben, ohne daß vorher ein Diffusionsversuch stattgefunden hat, und zieht davon den Nulleffekt ab, so erhält man die Aktivität N_0 vor dem Diffusionsversuch $N_0 = N(0) - A$. Hat man N und N_0 bestimmt, so kann man den Diffusionskoeffizienten berechnen, wenn die Zeit t und die Kapillarlänge L bekannt sind.

Als Zählrohr benutzten wir ein Metallzählrohr mit Messingkathode. Die Zählzeit war stets so bemessen, daß der statistische Fehler unterhalb 1% lag. Die mittlere Impulsrate vor dem Diffusionsversuch betrug für die Substanz in Kapillare *B* (Kapillarlänge $L = 2,999$ cm) $N(0) - A = 15672$ Impulse pro Minute, die der Substanz in Kapillare *D* (Kapillarlänge $L = 3,950$ cm) $N(0) - A = 19194$ Impulse pro Minute. Für die mittlere Impulsrate des Nulleffektes, bestimmt mit inaktivem Bleitetramethyl, wurden vor den Diffusionsversuchen 640 und nach ihrer Beendigung 730 Impulse pro Minute gemessen.

Die Herstellung des für die Messungen benötigten inaktiven Bleitetramethyls erfolgte nach GRIGNARD durch Umsetzung von Bleichlorid mit Methylmagnesiumbromid in Äther¹³



Für die Synthese des indizierten Bleitetramethyls benutzten wir C-14 markiertes Methyljodid, das wir vom „Radiochemical Centre, Amersham“ (England) bezogen haben. Die spezifische Aktivität des damit synthetisierten Bleitetramethyls betrug etwa $15 \mu\text{C}/\text{cm}^3$.

Um das so dargestellte Bleitetramethyl für Zählrohruntersuchungen verwenden zu können, wurde es einer Feindestillation mit einer Mikro-Drehband-Kolonne unterworfen. Um auch kleine Änderungen der Siedetemperatur messen zu können, haben wir statt des üblichen Quecksilberthermometers an der Abnahmekapillare der Kolonne die Lötstelle eines Thermoelementes (Kupfer-Konstantan) angebracht. Die Vergleichslötstelle befand sich in einem Ofen, dessen Temperatur mit einer Genauigkeit von $0,01^\circ\text{C}$ vorgegeben und durch elektronische Regelung konstant gehalten werden konnte. Die Thermospannung wurde verstärkt und von einem Mehrfarbensreiber registriert. Die Anordnung erlaubte, wechselweise (alle 20 Sekunden) sowohl die Thermospannung als auch den Nullpunkt zu schreiben. Durch Vergleich beider Kurven ließen sich Nullpunktsschwankungen eliminieren. Einem Skalenteil des Schreibers entsprachen $0,08^\circ\text{C}$. Mit dieser Anordnung konnten bereits geringe Änderungen der Siedetemperatur während der Destillation registriert und Fraktionen unterschieden werden, deren Siedepunkte weniger als $0,1^\circ\text{C}$ auseinanderlagen. Bei jeder

¹³ G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart, 1954.

Fraktion wurde der Luftdruck gemessen und die Siedetemperatur auf 760 mmHg korrigiert. Die Fraktion mit einer Siedetemperatur von 110,4°C und konstantem Brechungsindex wurde als Meßsubstanz verwandt. Zur Messung des Brechungsindex diente ein ABBE-Refraktometer mit thermostatierbaren Prismen. Die Temperatur war auf 0,1°C konstant.

Daneben wurden Messungen der Dichte und der Viskosität durchgeführt. Zur Messung der Dichte wurde wegen des hohen Dampfdruckes des Bleitetramethyls ein Pyknometer verwandt, bei dem die Verdampfung verhindert werden konnte. Zur Messung der Viskosität haben wir ein HÖPPLER-Viskosimeter mit Fallrohr *G* benutzt. Die Eichung erfolgte mit bidestilliertem und im Vakuum entgastem Wasser. Die Temperatur war in beiden Fällen auf 0,05°C konstant.

2. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen des Brechungsindex, der Dichte und der Viskosität sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der Brechungsindex bei 20°C stimmt praktisch mit dem Wert von 1,5120 nach GRÜTTNER und KRAUSE¹⁴ überein. Für die Dichte fanden dieselben Autoren bei 20°C 1,9952 g/cm³. Für die Viskosität gibt HUGEL¹⁵ ein $\log \eta - T$ Diagramm an. Danach sind seine Werte um etwa 0,1 mP größer als unsere Werte. Dieselbe Abweichung fanden wir auch beim Vergleich der von HUGEL und von uns früher gemessenen Viskositäten von Zinntetramethyl⁵.

Tabelle 1. Brechungsindizes *n*, Dichte ρ und Viskosität η von Bleitetramethyl

<i>T</i> °C	<i>n</i>	ρ g/cm ³	η mPoise
15	1,5154 ± 0,0001	2,0226 ± 0,0007	6,00 ± 0,03
20	1,5122 ± 0,0001	2,016 ± 0,003	5,61 ± 0,03
25	1,5090 ± 0,0001	2,007 ± 0,003	5,25 ± 0,02
30	1,5060 ± 0,0001	1,996 ± 0,002	4,95 ± 0,01

Tab. 2 enthält die Versuchsergebnisse zur Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten von Bleitetramethyl. Zwischen dem Logarithmus des Selbstdiffusionskoeffizienten bzw. der Viskosität und der reziproken absoluten Temperatur ergibt sich in dem betrachteten Temperaturintervall ein linearer Zusammenhang. Er läßt sich

¹⁴ G. GRÜTTNER und E. KRAUSE, Liebigs Ann. Chem. **415** (1918) 338.

¹⁵ G. HUGEL, Kolloid-Z. **131** (1953) 4.

Tabelle 2. Versuche zur Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten von Bleitetramethyl

$Kp B$ = Kapillarlänge $L = 2,999$ cm, $Kp D$ = Kapillarlänge $L = 3,950$ cm, $N(t) - A$ = mittlere korrigierte Impulsrate abzüglich Nulleffekt nach der Diffusionszeit t , D_0 = Selbstdiffusionskoeffizient ohne Korrektur, D = korrigierter Selbstdiffusionskoeffizient, ΔL = Korrektur der Kapillarlänge. Die mittlere korrigierte Impulsrate vor dem Diffusionsversuch betrug für die Substanz in Kapillare B: $N(0) - A = 15672$ Imp/min, in Kapillare D: $N(0) - A = 19194$ Imp/min. Für den Nulleffekt lag sie zwischen 640 und 730 Imp/min

T	Kp	$t \cdot 10^{-5}$	$N(t) - A$	$D_0 \cdot 10^5$	$\Delta L \cdot 10^2$	$D \cdot 10^5$	$D_{Mittel} 10^5$
$^{\circ}\text{C}$		sec	$\frac{Imp}{min}$	$\frac{cm^2}{sec}$	cm	$\frac{cm^2}{sec}$	$\frac{cm^2}{sec}$
15,00 $\pm 0,02$	B	1,468	7157	1,70	+1,5	1,74	$1,74 \pm 0,05$
	D	2,520	8630	1,71			
	B	1,440	6313	1,77	—	1,77	
	D	2,524	7675	1,77			
	B	1,446	6422	1,72	—	1,72	
	D	2,525	7830	1,72			
20,00 $\pm 0,02$	B	1,998	4648	1,83	—	1,83	$1,83 \pm 0,05$
	D	2,772	6985	1,83			
	B	1,542	5933	1,80	—	1,80	
	D	2,660	7297	1,80			
	B	1,440	6116	1,85	—	1,85	
	D	2,520	7416	1,85			
25,00 $\pm 0,02$	B	1,447	5793	1,98	—1,9	1,94	$1,95 \pm 0,05$
	D	2,570	6984	1,97			
	B	1,446	5757	1,99	—1,9	1,95	
	D	2,580	6937	1,98			
	B	1,446	5838	1,96	—	1,96	
	D	2,525	7144	1,96			
30,00 $\pm 0,02$	B	1,449	5646	2,04	—	2,04	$2,05 \pm 0,04$
	D	2,544	6848	2,04			
	B	1,440	5880	2,09	—1,8	2,05	
	D	2,525	6760	2,08			
	B	1,464	5661	2,01	+1,3	2,05	
	D	2,520	6918	2,02			

analytisch durch die Beziehungen

$$\ln D = -1044/T - 7,34 \quad (4a)$$

$$\ln \eta = 1124/T - 9,02 \quad (4b)$$

darstellen. Der Anstieg ist der jeweiligen scheinbaren Aktivierungsenergie proportional. Sie beträgt für die Selbstdiffusion des Bleitetramethyls $E_{Diff} = 2,1 \pm 0,4$ kcal/Mol und für die Viskosität $E_{vis} = 2,23 \pm 0,09$ kcal/Mol. Bei Zinntetramethyl haben wir für die scheinbaren Aktivierungsenergien die Werte $E_{Diff} = 1,9 \pm 0,4$ kcal/Mol und $E_{vis} = 1,74 \pm 0,09$ kcal/Mol gefunden¹⁶.

3. Diskussion

Für Moleküle, deren Radius r groß gegen den Radius r_L der Lösungsmittelmoleküle ist, gilt das STOKES-EINSTEINSche Gesetz. Bei vergleichbaren Radien treten Abweichungen auf. Dennoch wird man erwarten, daß im Einklang mit der WALDENSchen Regel für die Beweglichkeiten von Ionen in Lösungen die Proportionalität zwischen

Tabelle 3. Aus den Meßdaten berechnete Werte $D\eta$ und $D\eta/T$ für Zinntetramethyl (Stoff 1) und Bleitetramethyl (Stoff 2)

T	$D_1\eta_1 \cdot 10^8$	$D_2\eta_2 \cdot 10^8$	$\frac{D_1\eta_1}{T} \cdot 10^{10}$	$\frac{D_2\eta_2}{T} \cdot 10^{10}$
°K	dyn	dyn	dyn/grad	dyn/grad
288	$9,8 \pm 0,3$	$10,4 \pm 0,3$	$3,39 \pm 0,10$	$3,61 \pm 0,10$
293	$9,8 \pm 0,2$	$10,3 \pm 0,3$	$3,36 \pm 0,07$	$3,50 \pm 0,10$
298	$9,8 \pm 0,2$	$10,2 \pm 0,3$	$3,30 \pm 0,07$	$3,43 \pm 0,09$
303	$9,9 \pm 0,2$	$10,1 \pm 0,3$	$3,26 \pm 0,04$	$3,34 \pm 0,07$

dem Diffusionskoeffizienten D und der Fluidität $1/\eta$ in Flüssigkeiten erhalten bleibt, worauf kürzlich FRANCK und JOST¹⁷ hingewiesen haben. In Tab.3 sind die aus den Meßdaten berechneten Werte $D\eta$ und $D\eta/T$ zusammengestellt. Die Beziehung

$$D_1\eta_1 = D_2\eta_2 \quad (5)$$

¹⁶ In der ersten Arbeit⁵ sind die Fehlergrenzen der scheinbaren Aktivierungsenergien zu klein angegeben worden.

¹⁷ E. U. FRANCK und W. JOST, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1958) 1054.

ist gut erfüllt, was für Moleküle mit gleichem Radius verständlich ist. Bemerkenswert ist, daß innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls das Produkt $D\eta$ von der Temperatur unabhängig ist, während man nach STOKES die Konstanz der Werte $D\eta/T$ erwarten würde. Dieses Ergebnis haben auch NACHTRIEB und PETIT¹⁸ bei der Selbstdiffusion in flüssigem Gallium und in Quecksilber gefunden.

Nach GIERER, SPERNOL und WIRTZ^{19,20} lassen sich die Abweichungen vom STOKES-EINSTEINSchen Gesetz durch Einführung eines Korrekturfaktors (Mikroreibungsfaktor) berücksichtigen. Die aus unseren Messungen berechneten Mikroreibungsfaktoren $f_{ex} = 0,54$ bis 0,58 sind in guter Übereinstimmung mit der von SPERNOL²⁰ durch Auswerten einer großen Zahl anderer Stoffpaare gewonnenen Kurve, aus der sich $f_0 = 0,56$ für den Fall gleicher Radien von gelöstem Stoff und Lösungsmittel ergibt.

Zu einer theoretischen Deutung der Diffusion in Flüssigkeiten kann man als nullte Näherung entweder Ansätze für die Diffusion in verdünnten Gasen oder Ansätze für die Diffusion in Kristallen benutzen. In verdünnten Gasen ist der Diffusionskoeffizient nach MEYER²¹ und anderen Autoren proportional dem Produkt der mittleren Molekülgeschwindigkeit und der mittleren freien Weglänge. Letztere Größe ist bei genügend hohen Temperaturen allein durch die Molekülabmessungen gegeben. Bei tieferen Temperaturen ist nach SUTHERLAND eine Korrektur erforderlich, um der Anziehung der Moleküle vor der unmittelbaren Berührung Rechnung zu tragen. Falls die Wechselwirkungsenergien als Funktion des Abstandes für zwei verschiedene Gase gleich sind, sind auch die SUTHERLAND-Konstanten gleich. Für verschiedene Stoffe 1 und 2 mit gleichen Abmessungen und gleichen Wechselwirkungsenergien ist daher zu erwarten, daß das Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten D_1 und D_2 im verdünnten Gaszustand allein durch das Verhältnis der mittleren Molekülgeschwindigkeiten gegeben ist, die ihrerseits umgekehrt proportional den Wurzeln aus den Molekulargewichten M_1 und M_2 sind. Somit erhält man

$$D_1/D_2 = (M_2/M_1)^{1/2}. \quad (6)$$

¹⁸ N. H. NACHTRIEB and J. PETIT, J. chem. Physics **24** (1956) 746.

¹⁹ A. GIERER und K. WIRTZ, Z. Naturforsch. **8a** (1953) 532.

²⁰ A. SPERNOL und K. WIRTZ, Z. Naturforsch. **8a** (1953) 522; A. SPERNOL, J. phys. Chem. **60** (1956) 703.

²¹ O. E. MEYER, Kinetische Theorie der Gase, Breslau, 1895.

Bei der Diffusion in Kristallen über Zwischengitterplätze oder Leerstellen ergibt sich der Selbstdiffusionskoeffizient als proportional einer charakteristischen Schwingungsfrequenz, dem Quadrat des Abstandes zwischen benachbarten Potentialminima und einer Exponentialfunktion mit dem Quotienten einer scheinbaren Aktivierungsenergie und kT im Exponenten. Für Stoffe mit gleichen Wechselwirkungsenergien und gleichen Abmessungen sind die letztgenannten Größen als gleich anzunehmen. Unter diesen Bedingungen ist das Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten D_1 und D_2 zweier Stoffe allein durch das Verhältnis der Schwingungsfrequenzen gegeben, die ihrerseits bei gleichen Kraftkonstanten umgekehrt proportional den Wurzeln aus den Molekulargewichten der diffundierenden Teilchen sind. Man erhält auf diese Weise gleichfalls Gl. (6).

Unter den angegebenen Bedingungen erhält man also gleichlautende Ausdrücke für die Beziehung zwischen Molekulargewicht und Selbstdiffusionskoeffizient in den Grenzfällen des verdünnten Gases einerseits und des kristallinen Festkörpers andererseits. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit dem experimentellen Befund. Es ist jedoch zu diskutieren, inwieweit die benutzten Voraussetzungen bei dem vorliegenden Stoffpaar Zinntetramethyl–Bleitetramethyl zutreffen.

Für die Diskussion gehen wir vom Grenzfall der Diffusion im verdünnten Gas aus. Dieser Ausgangspunkt erscheint zweckmäßig, da die bei konstantem Volumen bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten in anderen Flüssigkeiten nur wenig temperaturabhängig sind, so daß die formal berechneten scheinbaren Aktivierungsenergien bei konstantem Volumen nur von der Größenordnung RT sind. Tatsächlich fanden WATTS, ALDER und HILDEBRAND²² für die Selbstdiffusion von Tetrachlorkohlenstoff bei konstantem Druck eine scheinbare Aktivierungsenergie von 3,3 kcal/Mol, bei konstantem Volumen dagegen nur einen Wert von 1,07 kcal/Mol.

Während in einem verdünnten Gas bei gegebener Temperatur die mittlere freie Weglänge und damit der Selbstdiffusionskoeffizient proportional dem Molvolumen ist, hängt in Flüssigkeiten der Selbstdiffusionskoeffizient wesentlich stärker vom Volumen ab. Aus den oben zitierten Messungen an Tetrachlorkohlenstoff kann man entnehmen, daß eine Volumenänderung von 1% eine Änderung des Selbstdiffusionskoeffizienten von etwa 10% zur Folge hat. Dieser

²² H. WATTS, B. J. ALDER and J. H. HILDEBRAND, J. chem. Physics **23** (1955) 659.

Sachverhalt ist so gedeutet worden, daß in erster Näherung der Selbstdiffusionskoeffizient einer Flüssigkeit proportional dem sogenannten „freien Volumen“ ist. In diesem Zusammenhang ist das „freie Volumen“ pro Mol definiert als die Differenz zwischen dem tatsächlichen temperatur- und druckabhängigen Molvolumen und dem effektiven Grenzwert des Molvolumens bei hohem Druck entsprechend einer dichtesten Packung von starren Molekülen. Je geringer die Packungsdichte ist, desto größer wird das „freie Volumen“ und damit der Selbstdiffusionskoeffizient sein. Somit wird man in Flüssigkeiten die Gültigkeit von Gl. (6) nur dann erwarten können, wenn die „freien Molvolumina“ der beiden flüssigen Stoffe gleich sind.

Tab. 4 zeigt, daß für Zinntetramethyl und Bleitetramethyl Gl. (6) mit erstaunlich guter Näherung erfüllt ist. Im Hinblick auf die Übereinstimmung zwischen der theoretischen Gl. (6) und dem experimentell

Tabelle 4. Vergleich der Verhältnisse der experimentell bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten von Zinntetramethyl D_1 und Bleitetramethyl D_2 mit der Wurzel aus dem Verhältnis der reziproken Massen

V_1/V_2 gibt das Verhältnis der Molvolumina an

$T^\circ\text{C}$	D_1/D_2	$(M_2/M_1)^{1/2}$	V_1/V_2
15	$1,24 \pm 0,05$	1,222	1,037
20	$1,25 \pm 0,04$	1,222	1,038
25	$1,23 \pm 0,04$	1,222	1,039
30	$1,23 \pm 0,03$	1,222	1,039

gefundenen Verhalten von D_1/D_2 könnte man den Schluß ziehen, daß die freien Volumina der beiden Stoffe gleich sind. Ein derartiger Schluß unterliegt allerdings gewissen Bedenken. Das Molvolumen von Bleitetramethyl ist um fast 4% kleiner als das Molvolumen von Zinntetramethyl. Die aus Elektronenbeugungsaufnahmen abgeleiteten Metall-Kohlenstoffabstände sind mit einem Fehler von mindestens 1% behaftet und gehen in die Berechnung des Molvolumens ohne freien Anteil mit der dritten Potenz ein. Gleiche „freie Molvolumina“ würden also nur dann vorhanden sein, wenn auch das Molvolumen bei dichtester Packung für Bleitetramethyl um etwa 4% kleiner als für Zinntetramethyl, d. h. der Molekülradius von Bleitetramethyl um 1,2% kleiner als für Zinntetramethyl wäre. Eine derartige Annahme wird durch die in der Literatur angegebenen Metall-Kohlenstoffabstände von $2,20 \pm 0,01 \text{ \AA}$ für Bleitetramethyl⁶ und $2,18 \pm 0,03 \text{ \AA}$

für Zinntetramethyl⁷ nicht unterstützt. Bei konservativer Abschätzung der Unsicherheiten der Metall-Kohlenstoffabstände erscheint es jedoch nicht unmöglich, daß der Molekülradius von Bleitetramethyl 1,2% kleiner als der von Zinntetramethyl ist.

Die Tatsache gleicher äußerer Elektronenkonfigurationen der beiden Moleküle spricht zugunsten angenähert gleicher Wechselwirkungsenergien und damit auch angenähert gleicher „freier Volumina“. Sie reicht aber nicht aus, um eine untere Schranke für den Unterschied der „freien Molvolumina“ anzugeben. Dazu wären detaillierte Kenntnisse der Wechselwirkungsenergien erforderlich. Unterschiede der Wechselwirkungsenergien in flüssigem Bleitetramethyl und Zinntetramethyl können aber ohne nähere Prüfung nicht außer acht gelassen werden, da andere durch Wechselwirkungsenergien bestimmte Stoffeigenschaften verschieden sind. Unter anderem sei vermerkt, daß die Dampfdrucke, die Verdampfungswärmen^{23,24} und auch die scheinbaren Aktivierungsenergien der isobaren Viskosität⁵ verschieden sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die in Tab.4 angegebene Beziehung (6) unter speziellen Voraussetzungen theoretisch deutbar ist. Inwieweit diese Voraussetzungen jedoch für das Stoffpaar Zinntetramethyl–Bleitetramethyl erfüllt sind, läßt sich zur Zeit nicht eindeutig entscheiden, so daß die gute Annäherung an (6) vorerst als mehr oder weniger zufällig erscheint²⁵.

Herrn Dr. V. FREISE bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, Herrn F. SAUER für den Aufbau der elektronischen Apparate und beiden für viele Diskussionen und Ratschläge zu besonderem Dank verpflichtet. Herrn H. OBEREM danke ich für die sorgfältige Anfertigung der Glasapparatur. Herrn Professor Dr. C. WAGNER danke ich für sein förderndes Interesse.

²³ H. W. THOMPSON and J. W. LINNET, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 681.

²⁴ Y. TANAKA und Y. NAGAI, Proc. Imp. Acad. [Tokyo] **5** (1929) 78.

²⁵ Siehe auch: N. RIEHL und G. WIRTHS, Z. physik. Chem. **194** (1950) 97.

Reaktionskinetische Untersuchungen an Triphenylaminderivaten

Von

H. HARTMANN und W. KLEINPAUL

Institut für physikalische Chemie, Frankfurt am Main

Herrn Prof. Dr. A. Magnus zum 80. Geburtstag gewidmet

Mit 8 Abbildungen im Text

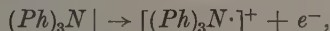
(Eingegangen am 18. März 1960)

Zusammenfassung

Die von der Theorie der π -Elektronensysteme aus verständliche Tendenz aromatischer Triamine zur Aminiumsalzbildung sollte einen merklichen Einfluß auf die Aktivierungsenergie der sauren Hydrolyse entsprechender Triphenylamin-carbonsäureester haben. Durch kinetische Untersuchungen der Spaltung von *N,N*-Dimethyl-, *p*-aminobenzoesäuremethylester, *N,N*-Diphenyl-, *p*-aminobenzoesäuremethylester und *N-p*-Nitrophenyl-, *N*-phenyl-, *p*-aminobenzoesäuremethylester in Wasser-Dioxanmischungen als Lösungsmittel und mit *HCl* als Katalysator wird diese Vermutung bestätigt. Die Messung der Geschwindigkeitskonstanten wird durch eine gleichzeitige Reaktion des Dioxans und deren Wechselwirkung mit der Esterhydrolyse erschwert. Die Häufigkeitsfaktoren der Reaktionen der Triphenylaminderivate sind ungewöhnlich niedrig.

Problemstellung

Triphenylamin unterscheidet sich von nur einfach aromatisch substituierten tertiären Aminen wie etwa Dimethylanilin vor allem durch die Möglichkeit der Aminiumkationbildung



die durch Gewinn an Resonanzenergie in derselben Weise gefördert wird, wie die Spaltung von Hexaphenyläthan in zwei Trityl¹. Die Tendenz des Stickstoffatoms, ein Elektron seines einsamen Paares

¹ H. HARTMANN, Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage, Berlin 1954, S. 294; F. BECKER, Chem. Ber. 86 (1953) 1150.

abzugeben, sollte sich vor allem bei solchen Reaktionen *p*-ständiger Ringsubstituenten bemerkbar machen, die unter Beteiligung von Ionen, also etwa Wasserstoffionen, ablaufen. Die einfachsten Reaktionen dieser Art sind saure Hydrolysen von Estern, also etwa die des *N,N*-Diphenyl, *p*-aminobenzoesäuremethylesters, der als einziges Triphenylaminderivat mit *p*-ständiger Carbonylfunktion bisher beschrieben worden ist². Die charakteristischen reaktionskinetischen Größen der sauren Hydrolyse dieses Esters sollten sich wesentlich von denen der analogen Reaktion des *N,N*-Dimethyl, *p*-aminobenzoesäureesters unterscheiden. Bei der experimentellen Überprüfung dieser Vermutung wurde auch die Kinetik der Hydrolyse des *N-p*-Nitrophenyl-, *N*-phenyl, *p*-aminobenzoesäuremethylesters untersucht. Das schien deswegen interessant zu sein, weil bei den Molekülen dieses Stoffes, dessen Synthese uns gelungen war, dem vom Stickstoffatom ausgehenden „Elektronendruck“ gewissermaßen zwei Wege – nämlich nach der Estergruppe und nach der Nitrogruppe – offenstehen. Dementsprechend sollte die saure Spaltung dieses Stoffes kinetisch weniger anomal verlaufen als die des nichtnitrierten Esters.

Präparatives

1. *N,N*-Dimethyl-,*p*-aminobenzoesäuremethylester: Fp. 102 °C, glänzende weiße Schuppen aus wäßrigem Methanol. Darstellung des Dimethyl-Esters aus der Säure³.

N,N-Dimethyl-,*p*-aminobenzoesäure: Fp. 244 °C, milchige verfilzte Nadelchen aus wäßrigem Methanol. Die Dimethyl-Säure wurde freundlicherweise von der BASF, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt.

2. *N,N*-Diphenyl-,*p*-aminobenzoesäuremethylester: Fp. 88 °C, harte verfilzte weiße Nadelchen aus 90%igem Methanol, fluoresziert in Lösung violett. Darstellung des Diphenyl-Esters aus *p*-Jodbenzoesäuremethylester und Diphenylamin nach dem ULLMANN-GOLDBERG-schen Verfahren².

Die Reindarstellung des Diphenyl-Esters, den GILMAN und BROWN nur durch seinen Schmelzpunkt charakterisiert haben, erfolgt zweckmäßigerweise anders. Ansatz von 25 g *p*-Jodbenzoesäuremethylester im abgeschlossenen Kolben mit Steigrohr. Reaktionstemperatur 180 °, Dauer 24 Stunden. Nach dem Ausäthern läßt sich der alkalische

² HENRY GILMAN and GEORGE E. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940) 3208.

³ H. RIVIER und CH. SCHNEIDER, Helv. chim. Acta **2** (1919) 717.

Kolbenrückstand auf *p*-Jodbenzoesäure aufarbeiten. Nach dem Abdampfen des Äthers unterwirft man den öligen Rückstand der fraktionierten Vakuumdestillation. Ein Teil des Ansatzes von Diphenylamin und *p*-Jodbenzoesäuremethylester wird dabei wiedergewonnen. Reinigung der Schmelze durch mehrfaches Umkristallisieren aus 90%igem Methanol. Dabei tüchtig reiben, damit sich der wenig kristallisierfreudige Ester nicht als Öl abscheidet. 15 g Reinausbeute.

Darstellung des *p*-Jodbenzoesäuremethylesters mittels Tionylchlorid aus der Säure⁴.

Darstellung der *p*-Jodbenzoesäure aus der *p*-Aminobenzoessäure durch Verkochen der Diazoniumlösung mit Kaliumjodid⁵.

Bei der Zugabe von Kaliumjodid schäumt die Diazoniumlösung bis zum Zehnfachen ihres ursprünglichen Volumens auf. Scharfes Trocknen der rohen Säure. Reinigung durch Sublimation zwischen großen Uhrgläsern bei 150°C⁶.

Die *p*-Aminobenzoessäure wurde freundlicherweise von den Farbenwerken Hoechst zur Verfügung gestellt.

N,N-Diphenyl-,*p*-aminobenzoessäure: Fp. 204°C, schwach grünlich glänzende Blättchen aus wäßrigem Methanol. Darstellung der Diphenyl-Säure aus dem Ester²,

3. *N-p*-Nitrophenyl-,*N*-phenyl-,*p*-aminobenzoessäuremethylester: Fp. 106°C, drusig verwachsene glänzende bernsteinfarbene Tafelchen aus 90%igem Methanol. Die Darstellung des Nitrodiphenyl-Esters erfolgte in Anlehnung an die des Diphenyl-Esters² und des Triphenylamins⁷ aus *p*-Jodbenzoesäuremethylester und *p*-Nitrodiphenylamin nach der ULLMANN-GOLDBERGSchen Methode.

0,05 molarer Ansatz: 13,5 g *p*-Jodbenzoesäuremethylester (Fp. 112°C), 10,5 g *p*-Nitrodiphenylamin (Fp. 132°C), 8,5 g trockenes gepulvertes Kaliumkarbonat, 2 g Kupferbronze, 2 cm³ Xylol. Kondensation im Dreihalskolben mit Thermometer, elektrischem Rührer und kurzem Steigrohr mit Trockenröhrchen bei 180°C. Steigrohr so lang, daß Xylol noch völlig kondensiert, der Wasserdampf jedoch nicht. Einige Male 2 cm³ Xylol zugeben, um den sublimierenden *p*-Jodbenzoesäuremethylester herabzuspülen. Reaktionsende, wenn nichts

⁴ PETER P. T. SAH and CHANG-LIN HSÜ, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 59 (1940) 349–56.

⁵ C. WILLGEROT, Chem. Ber. 27 (1894) 2326.

⁶ A. BERAU, Chem. Ber. 18 (1885) 131.

⁷ CONRAD WEYGAND, Org. chem. Experimentierkunst, 1948.

mehr sublimiert (12 Stunden). Der braune Kolbeninhalt wird beim Erkalten glashart. Pulvern und mit Portionen von insgesamt 2 l absoluten Äther auskochen und filtrieren. Ätherlösung orange mit grüner Fluoreszenz.

Alkalischen Filtrerrückstand mit 500 cm³ Wasser auskochen und filtrieren (Rückstand verwerfen, Kupferpulver). Tiefgoldbraunes Filtrat über Nacht kühl stehen lassen. Die abgeschiedenen goldgelben Flitter der rohen Nitrodiphenylaminobenzoessäure absaugen und das Filtrat ansäuern. Den hellgrünen flockigen Niederschlag der rohen Nitrodiphenylaminobenzoessäure absaugen. Reinigen der beiden Rohprodukte durch mehrfaches Umkristallisieren aus 80%igem Methanol (2 g).

Aus der Ätherlösung bleibt nach dem Abdampfen ein zähes braunrotes Öl zurück. Dieses mit 200 cm³ 90%igem Methanol aufkochen und über Nacht kühl stehen lassen. Es scheidet sich der rohe Ester in durchsichtigen braunroten Säulchen und wenig rotbraunes Öl ab. Letzteres der Vakuumdestillation unterwerfen, wobei man eine gelbbraune harte Masse erhält. Diese Schmelze und die Rohkristalle zweimal mit 90%igem Methanol umkristallisieren. Reinausbeute 10 g.

p-Nitrodiphenylamin stellten freundlicherweise die Farbfabriken Bayer, Leverkusen, zur Verfügung.

N-p-Nitrophenyl-, *N*-phenyl-, *p*-aminobenzoessäure: Fp. 177°C, intensiv gelbe glänzende Täfelchen. Außer als Nebenprodukt bei der Darstellung des Nitrodiphenyl-Esters erhält man die Nitrodiphenyl-Säure auch durch Verseifung dieses Esters.

1 g Ester mit 30 cm³ 2-normaler Natronlauge 6 Stunden am Rückfluß kochen. Rote Lösung noch heiß unter Rühren in 50 cm³ 2-normale Salzsäure gießen, wobei sich quittengelbe Flocken abscheiden. Diese nach dem Absaugen mehrmals mit 80%igem Methanol umkristallisieren. Reinausbeute 0,8 g.

Reaktionskinetische Methode

Wegen der Wasserunlöslichkeit der zu untersuchenden Ester kam als Lösungsmittel nur eine Mischung aus Wasser und einer organischen Lösungsmittelkomponente in Frage. Als organische Komponente wurde Dioxan gewählt. Auf diese Weise konnte erreicht werden, daß in den reaktionskinetischen Ansätzen auf ein Estermolekül mehr als 500 Wassermoleküle entfielen. Damit war der Ablauf der Hydrolyse nach einem Zeitgesetz der ersten Ordnung gesichert.

Nach HINSHELWOOD⁸ fallen die Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Esterspaltung mit fortschreitender Reaktion ab, wenn man Wasser—Dioxanmischungen als Lösungsmittel verwendet. Dioxan erleidet also unter den Bedingungen der alkalischen Hydrolyse ebenfalls eine Umsetzung, die mit der Esterspaltung in Wechselwirkung tritt. Ganz ähnliche Beobachtungen wurden bei der von uns untersuchten sauren Hydrolyse gemacht. Diese Störung der untersuchten Reaktion hat einerseits zur Folge, daß das Hydrolysegleichgewicht kinetisch nicht ermittelt werden kann und zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k darum die Gleichung

$$k = 2,303 [\lg a - \lg(a - x)]/t \quad (1)$$

angewandt werden muß. Andererseits macht es die Störung notwendig, die nach Gl.(1) für jeden untersuchten Zeitpunkt t bestimmten k -Werte auf die Zeit $t = 0$ zu extrapolieren. So werden die allein interessierenden k -Werte k_0 für den Beginn der Reaktion erhalten. Da schon oberhalb 20°C die Dioxanzersetzung bereits zu Beginn der Esterhydrolyse bemerkbar war, mußte in gesonderten Ansätzen die durch den Einfluß der Katalysatorsäure auf das Dioxan bedingte Änderung der Wasserstoffionenkonzentration mit der Zeit ermittelt werden. Unter der Voraussetzung, daß beim Start der beiden Reaktionen noch keine Wechselwirkung stattfindet, kann man dann zu jedem Zeitpunkt von der insgesamt beobachteten Änderung der Wasserstoffionenkonzentration diejenige abziehen, die durch die Dioxanzersetzung allein verursacht wird und durch Extrapolation der Differenz auf den Zeitpunkt des Reaktionsbeginns die Anfangswerte der Geschwindigkeitskonstanten k_0 ermitteln. Die Nebenreaktion der Dioxanzersetzung schränkt auch den für die kinetische Untersuchung verfügbaren Temperaturbereich nach oben hin wesentlich ein, da sie mit steigender Temperatur vorherrschend wird. Das tritt in den untersuchten Fällen bei etwa 60°C ein. Da andererseits bei 15°C Halbwertszeiten von mehreren Wochen beobachtet wurden, verblieb als günstiges Temperaturintervall nur das von 30 bis 50°C.

Bei dem Dimethylester war in dem angewandten sauren Medium mit einer Ammoniumsalzbildung zu rechnen, die die Wasserstoffionenkonzentration erniedrigt. Es ergab sich, daß unter den Versuchsbedingungen $2,0 \pm 0,1\%$ des Esters als Ammoniumsalz vorliegen.

⁸ R. A. FAIRCLOUGH and C. N. HINSHELWOOD, J. chem. Soc. [London] 1938, 236.

Durch Veränderung der Katalysatorkonzentration bis zu 0,168 Mol/l konnte festgestellt werden, daß die Beziehung

$$k = k' [H^+] \quad (2)$$

innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt war.

Als Katalysator wurde Salzsäure verwendet. Der Reaktionsablauf wurde azidimetrisch durch Titration mit alkoholischer Kalilauge unter Verwendung von Thymolblau als Indikator ermittelt. In gesonderten Ansätzen wurde festgestellt, welcher Bruchteil der vorgelegten Säuremenge sich jeweils unter den Reaktionsbedingungen durch Thymolblau erfassen läßt. In allen Fällen lagen die ermittelten Werte über 96%. Die primär bestimmten Konzentrationen wurden entsprechend korrigiert.

Meßergebnisse

Die wesentlichen Meßdaten sind in den Abb. 1 bis 4 dargestellt. In Abb. 5 ist für das Beispiel des Diphenylesters der durch Abzug des reinen Dioxaneffektes sich ergebende scheinbare Umsatz x als Funktion der Zeit aufgetragen. Für dasselbe Beispiel zeigt Abb. 6, wie die k -Werte mit fortschreitender Reaktionszeit abfallen und wie die

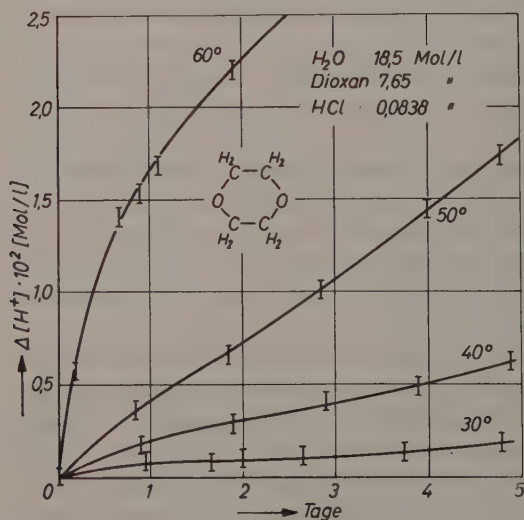


Abb. 1. Änderung der Protonenkonzentration mit der Zeit in sauren Dioxan-Wasser-Lösungen

k_0 -Werte durch graphische Extrapolation erhalten wurden. In Abb. 7 ist die Wechselwirkung der Esterhydrolyse mit der Dioxanzersetzung schematisch so dargestellt, wie sie sich nach den Messungen ergibt. Da bei der durch Wasserstoffionen katalysierten Esterhydrolyse in Dioxan gegenüber der einfachen Dioxanspaltung in einem gewissen

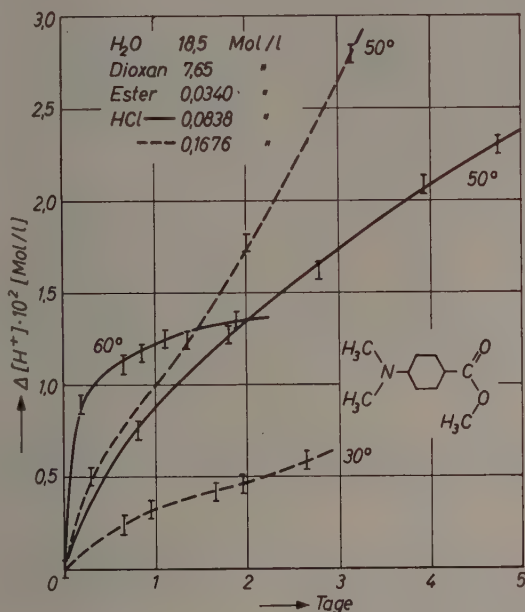


Abb. 2. Änderung der Protonenkonzentration mit der Zeit bei der Hydrolyse des Dimethyl-Esters

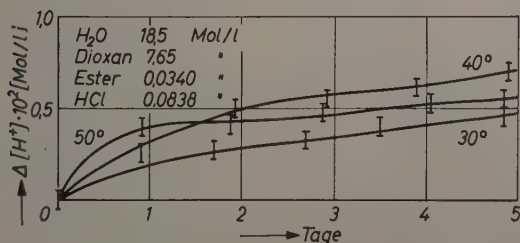


Abb. 3. Änderung der Protonenkonzentration mit der Zeit bei der Hydrolyse des Diphenyl-Esters

Zeitintervall auch eine Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration beobachtet wird, muß man schließen, daß aus Dioxan ein Alkohol gebildet wird, der sich mit der entstehenden Karbonsäure verestert. Diese ziemlich komplizierten Wechselwirkungen hängen außerdem

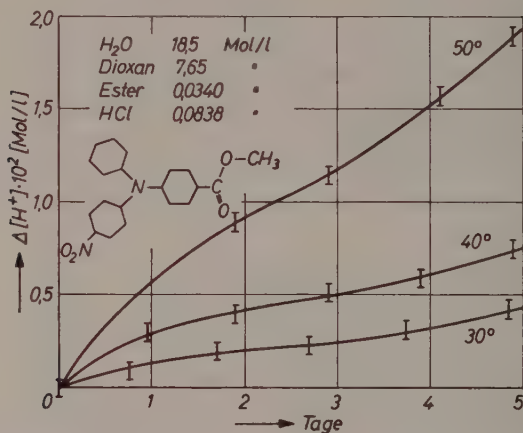


Abb. 4. Änderung der Protonenkonzentration mit der Zeit bei der Hydrolyse des Nitrodiphenyl-Esters

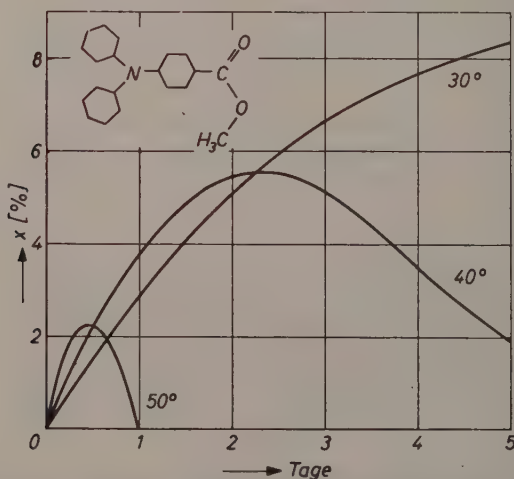


Abb. 5. Umsatz als Funktion der Zeit bei der Hydrolyse des Diphenyl-Esters

auch noch von der Art des Esters ab. Für die Bestimmung der k_0 -Werte ist lediglich die Tatsache wichtig, daß aus den Messungen das Extrapolationsverfahren gerechtfertigt wird. In Abb. 8 ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten dargestellt.

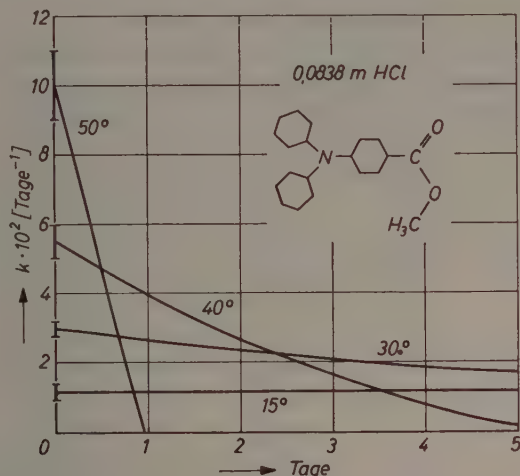


Abb. 6. Zeitliche Änderung der Geschwindigkeitskonstanten bei der Hydrolyse des Diphenyl-Esters

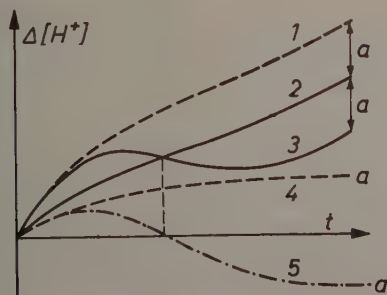


Abb. 7. Änderung der Protonenkonzentration auf Grund der Wechselwirkung zwischen Dioxanzersetzung und Esterhydrolyse

- 1 Dioxan + Esterreaktion ohne Wechselwirkung (theoretisch) = Kurve 2 + 4
- 2 Dioxanreaktion (gemessen)
- 3 Dioxan + Esterreaktion mit Wechselwirkung (gemessen)
- 4 Esterreaktion (theoretisch)
- 5 Kurve 3 - 2 verwendet zur Bestimmung der k -Werte

Tab. 1 enthält neben den Konstantenwerten die Aktivierungsenergien E und die Häufigkeitskonstanten H , die nach

$$k' = H e^{-\frac{E}{RT}}$$

errechnet sind.

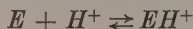
Diskussion der Meßergebnisse

Der Erwartung entsprechend sind die Aktivierungsenergien der durch Wasserstoffionen katalysierten Hydrolyse des Diphenylesters und des Nitrodiphenylesters wesentlich von der des Dimethylesters ver-

schieden. Sie sind ungewöhnlich niedrig. Gleichzeitig sind aber auch die zugehörigen Häufigkeitsfaktoren ganz ungewöhnlich klein, so daß trotz der niedrigen Aktivierungsenergien die Geschwindigkeitskonstanten selbst im allgemeinen kleiner sind, als die für die Hydrolyse des Dimethylesters sind. Damit fügen sich die Beobachtungen an den beiden rein aromatischen Estern der von HINSELWOOD⁸ gefundenen Regelmäßigkeit ein, daß bei der Hydrolyse von Estern durchgängig eine symbate Änderung von Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor stattfindet, wenn man innerhalb der Gruppe der Ester von Stoff zu Stoff fortschreitet.

Nach den derzeitigen Vorstellungen⁹ verläuft eine Esterhydrolyse, die

durch Wasserstoffionen katalysiert wird, nach folgendem Mechanismus: Dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist das Gleichgewicht



vorgelagert. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt selbst ist der bimolekulare Elementarprozeß

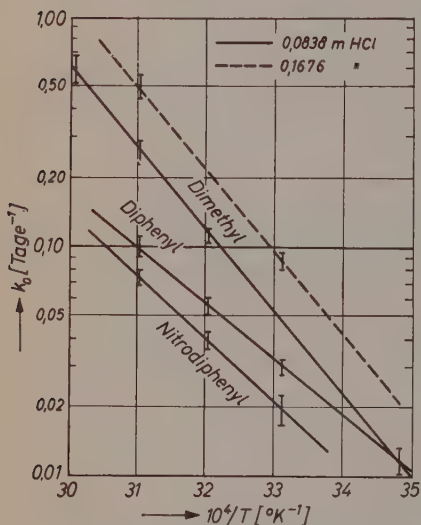
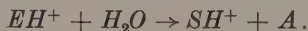


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

⁹ K. F. BONHOEFFER und O. REITZ, Z. physik. Chem. Abt. A 179 (1937) 135; W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Leipzig 1948; C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 1953.

Tabelle 1

Aminsubstituent	Dimethyl	Diphenyl	Nitrodiphenyl
$k' \cdot 10^5$ [l Mol ⁻¹ s ⁻¹]			
15 °C	0,17 ± 0,01	0,17 ± 0,02	—
30 °C	0,61 ± 0,05	0,41 ± 0,03	0,28 ± 0,03
40 °C	1,52 ± 0,07	0,76 ± 0,06	0,54 ± 0,04
50 °C	3,5 ± 0,4	1,4 ± 0,1	1,04 ± 0,06
60 °C	8,3 ± 1	—	—
E [Kcal/Mol]	16,9 ± 0,8	11,6 ± 0,9	12,7 ± 1
$H \cdot 10^{-3}$			
[l Mol ⁻¹ s ⁻¹]	(1,04 ± 0,05) · 10 ⁴	1,00 ± 0,05	4,0 ± 0,1

Die Gleichgewichtskonstante K und die Geschwindigkeitskonstante des bimolekularen Prozesses k_2 sind durch

$$K = K_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}} = \frac{[EH^+]}{[E][H^+]}$$

und

$$k[E] = \frac{d[A]}{dt} = k_2[EH^+][H_2O]$$

definiert. Für die Geschwindigkeitskonstante k gilt dann¹⁰:

$$k = k_2 K [H_2O] [H^+], \quad k' = k_2 K [H_2O].$$

Die scheinbare Aktivierungsenergie folgt daraus zu

$$E = RT^2 \frac{d \ln k'}{dT} = E_2 + \Delta H.$$

wobei E_2 die Aktivierungsenergie des bimolekularen Prozesses und ΔH die Bildungsenthalpie von EH^+ bedeuten. Die scheinbare Aktivierungsenergie des gesamten Prozesses liegt also um so höher, je stärker die Bildung von EH^+ endotherm ist. Da der im ersten Abschnitt dieser Abhandlung genannte Elektronenverschiebungseffekt ohne Zweifel zu einer energetischen Stabilisierung von EH^+ führen muß, wären also die beobachteten sehr niedrigen Gesamtaktivierungs-

¹⁰ Dabei ist vorausgesetzt, daß näherungsweise $dK_0/dT \approx 0$ und $d\Delta H/dT \approx 0$ ist.

energien bei den rein aromatischen Estern aus einer energetisch bedingten Verschiebung des jeweils vorgelagerten Gleichgewichtes schon zu verstehen, ohne daß eine wesentliche Verschiedenheit der Aktivierungsenergien für den jeweils geschwindigkeitsbestimmenden Schritt angenommen werden müßte. Trotzdem bleibt diese Deutung noch unsicher, da ein solcher Einfluß keineswegs von der Hand zu weisen ist und auch gegen die Vorstellung von der sehr schnellen Einstellung des Anlagerungsgleichgewichtes der Wasserstoffionen Einwände möglich sind. Trotzdem hat die Untersuchung die vorausgesagte kinetische Anormalität der Triphenylaminester voll bestätigt.

Kurze Mitteilung

Dipolmoment und Dielektrizitätskonstante von Borsäuretrimethylester

(Eingegangen am 21. August 1960)

Die Dielektrizitätskonstante von reinem Borsäuretrimethylester wurde zu $\epsilon = 2,2762$ bestimmt. Das Dipolmoment des Esters in Heptan ist $\mu = 0,2(D)$, wenn das Ultrarotglied zu 15% angesetzt wird. $B(OCH_3)_3$ hat somit eine trigonal-ebene Struktur.

Die Möglichkeiten, ob die relativen Donatorenstärken der Donatoren D , gelöst in Borsäuretrimethylester, aus dem Dipolmoment der Molekülverbindung $(CH_3O)_3B : D$ bestimmt werden könnten, werden kurz diskutiert.

Die relative Akzeptorstärke von Verbindungen der II. und III. Gruppe kann, bei festgehaltenem Donator D , entweder durch einen Vergleich der Dissoziationskonstanten, der Dissoziationswärmen und der Bildungsenthalpien^{1–3} von Molekülverbindungen (Schema I) oder durch Vergleich der



experimentell gefundenen Dipolmomente der Molekülverbindungen $X_nM : D$ mit Dioxan als Donator bestimmt werden⁴. Soweit für gleiche Systeme Untersuchungen nach beiden Methoden vorliegen, ergeben beide Verfahren dieselbe relative Abstufung der Akzeptorstärke der betreffenden Molekel X_nM . Analog kann nach der ersten Methode auch die relative Donatorstärke eines Donators bestimmt werden, wenn der Elektronenakzeptor festgehalten wird^{2,5}. Uns

¹ G. E. COATES and R. A. WHITECOMBE, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3351.

² W. A. G. GRAHAM and F. G. A. STONE, J. Inorg. Nucl. Chem. **3** (1956) 164.

³ N. N. GREENWOOD and P. G. PERKINS, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1141, 1145.

⁴ W. STROHMEIER und K. NÜTZEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 538; W. STROHMEIER und K. H. HÜMPFNER, ebenda **60** (1956) 1111; **61** (1957) 1010.

⁵ G. E. COATES, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2003; E. BONITZ, Chem. Ber. **88** (1955) 742; H. C. BROWN and H. PEARSALL, J. Amer. chem. Soc. **67** (1945) 1765; H. C. BROWN, M. D. TAYLOR and S. SUJISHI, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 2464.

interessierte nun die Frage, ob auch nach der 2. Methode aus den Dipolmomenten der Molekülverbindungen eine relative Abstufung der *Donatoren* erhalten wird und ob beide Verfahren wieder übereinstimmende Werte ergeben. Die 2. Methode setzt voraus, daß wenigstens die eine Komponente, welche gleichzeitig als Lösungsmittel bei der Dipolmomentmessung verwendet wird, kein permanentes Dipolmoment besitzt⁴. Zur Bestimmung der relativen Donatorstärke nach der Dipolmomentmethode muß somit als Lösungsmittel eine dipollose, monomere, flüssige Verbindung verwendet werden, welche ein relativ guter Elektronenakzeptor ist. Nun ist bekannt, daß Borsäureester [$B(OR)_3$] als Akzeptoren fungieren können, da sie mit Amin Molekülverbindungen bilden⁶. Aus den Schwingungsspektren von Borsäuretrimethylester $B(OCH_3)_3$ folgt die Symmetrie C_{3h} , bei welcher alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome in einer Ebene liegen⁷. Somit wäre für diesen Ester ein Dipolmoment von $\mu = 0$ und eine sehr kleine Dielektrizitätskonstante zu erwarten. Nach der Literatur soll nun für $B(OCH_3)_3$ bei $t = 20^\circ$ die $DK = 8,0$ sein⁸. Es war zu vermuten, daß dieser hohe Wert durch eine von der Darstellung her noch vorhandene Verunreinigung von CH_3OH , welche von $B(OCH_3)_3$ nur schwer abzutrennen ist, verursacht wurde. Wir fanden nun mit fortschreitender Reinigung des Esters eine kontinuierliche Abnahme der DK . Für die reine Substanz wurde die DK zu 2,2762 bestimmt. Sie liegt somit tiefer als die von Benzol. Das Dipolmoment von $B(OCH_3)_3$, gelöst in Heptan, ergab sich zu $\mu = 0,2(D)$, wenn das Ultrarotglied zu 15% genommen wird. Es ist also innerhalb der experimentellen Genauigkeit Null, was auch aus der Analyse der Schwingungsspektren zu folgern war⁷.

Die Versuche, eine relative Abstufung der Donatorstärke durch Messung des Dipolmomentes von Donatoren in $B(OCH_3)_3$ als Lösungsmittel zu bestimmen, führten jedoch zu keinem Ergebnis, da dieser Ester gegenüber mittelstarken Donatoren wie z. B. Pyridin oder Tetrahydrofuran ein zu schwacher Akzeptor ist. Für beide Verbindungen, gelöst in $B(OCH_3)_3$, wurde nur das permanente Moment analog wie in Benzol als Lösungsmittel gefunden, so daß in Lösung

⁶ J. GOUBEAU und R. LINK, Z. anorg. allg. Chem. **267** (1951) 27; H. HORN and E. S. GOULD, J. Amer. chem. Soc. **78** (1956) 5772; E. W. ABEL, W. GERARD, M. F. LAPPERT and R. SHAFFERMAN, J. chem. Soc. [London] **1958**, 2895.

⁷ H. J. BECKER, Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 276.

⁸ P. WALDEN, Z. physik. Chem. **46** (1903) 103.

keine Donator-Akzeptor-Molekülverbindung $D : B(OCH_3)_3$ vorliegen kann. Mit starken Donatoren wie z. B. Triäthylamin oder Piperidin bildet $B(OCH_3)_3$ sofort eine Molekülverbindung, welche im Überschuß von $B(OCH_3)_3$ unlöslich ist und ausfällt, wenn diese Basen mit dem Ester zusammengebracht werden, so daß das Moment dieser Molekülverbindungen in $B(OCH_3)_3$ als Lösungsmittel nicht gemessen werden kann.

Experimenteller Teil

1 kg des technischen, 67%igen Borsäuretrimethylesters wurde mit Calciumchlorid 24 Stunden stehen gelassen. Es bildeten sich 2 Schichten. Die obere bestand aus dem Ester und wurde im Scheidetrichter abgetrennt und 2 mal mit je 20 ml konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt und anschließend über eine Kolonne rektifiziert. Die Mittelfraktion (ungefähr 500 ml mit Sp. 65 bis 66°) hatte eine DK von 2,5200. Darauf wurde Na -Draht in diese Fraktion gepreßt, wobei eine Gasentwicklung auftrat. Nach 24 Stunden konnte der Ester abdekantiert und in einen Normalschliffkolben destilliert werden. Bei nochmaligem Aufpressen von Na -Draht blieb der Draht blank. Nach 5 Stunden wurde der Schliffkolben an eine Hochvakuumapparatur angesetzt und der Ester isotherm bei Raumtemperatur in eine Abbrechampulle destilliert und diese auf den Verteiler der Apparatur des Dipolmeters aufgesetzt⁴. Nachdem die Meßzelle des Dipolmeters im Hochvakuum von der anhaftenden Feuchtigkeitsschicht befreit war, wurde N_2 in die Apparatur gegeben, die Ampulle geöffnet und die DK des Esters gemessen. Es ergab sich $DK_{20^\circ} = 2,2762$. Eine nochmalige Behandlung des Esters mit Na -Draht, isothermes Abziehen des Esters und erneute Messung der DK brachte keine Erniedrigung des DK -Wertes mehr. Zur Eichung der Skala des Dipolmeters wurde die DK von Benzol mit $\epsilon_{20^\circ} = 2,2821$ und von CCL_4 mit $\epsilon_{20^\circ} = 2,2365$ angesetzt⁹.

Das Dipolmoment wurde analog wie bei den metallorganischen Verbindungen beschrieben in Heptan bestimmt⁴. Es war ${}_\infty P_{02} = 28,2$; ${}_D P_{02} = 29,0$ und $P_{02} = 33,80$. Daraus ergibt sich $\mu = 0,2(D)$, wenn das Ultrarotglied zu 15% von ${}_\infty P_{02}$ angesetzt wird. Die Dichte der Substanz war $d_{20^\circ} = 0,9327$ und der Brechungsindex $n_D^{20^\circ} = 1,3575$. Für Tetrahydrofuran bzw. Pyridin, gelöst in $B(OCH_3)_3$, wurde das Dipolmoment zu $\mu = 1,68(D)$ bzw. $\mu = 2,22(D)$ gefunden. Die Literaturwerte sind $\mu = 1,65(D)$ ¹⁰ bzw. $\mu = 2,23(D)$ ¹¹.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

⁹ E. TREIBER, J. SCHURZ und H. KOREN, Mh. Chem. 82 (1951) 32.

¹⁰ W. L. G. GENT, J. chem. Soc. [London] 1957, 58.

¹¹ M. A. G. RAU und B. N. NARAYANASWAMY, Z. physik. Chem., Abt. B 26 (1943) 23.

W. STROHMEIER und H. LANGHÄUSER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

Autorenregister von Band 25

- ANDRUSSOW, K., s. KORTÜM, G.
- APEL, K., und SIMSON, CL. VON, Über die Wärmeleitfähigkeit der Ammonium halogenide im Bereich ihrer II/III-Umwandlungen. 393.
- BAMBYNEK, W., Der Selbstdiffusionskoeffizient von Bleitetramethyl. 403.
- BIERMANN, W., Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Alkali halogeniden, I. 90.
- , Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Alkalihalogeniden, II. 253.
- , und JOST, W., Elektrische Leitfähigkeit fester Elektrolyte mit struktureller Fehlordnung. 139.
- BONNER, O. D., DICKEL, G., and BRÜMMER, H., The Temperature and Counterion Dependency of Cation Exchange Equilibria. 81.
- , and PRUETT, R. R., Variations in the Structure of Sulfonic Acid Type Cation Exchanger Resins and the Effect of these Variations on their Properties. 75.
- BRÜMMER, H., s. BONNER, O. D., und DICKEL, G.
- BULANG, W., GROTH, W., und NANN, E., Thermisch gesteuerte Gegenstrom-zentrifugen mit axialem und radialem Temperaturgradienten. (Kurze Mitteilung.) 283.
- DAS, M. N., s. MALLIK, K. L.
- DICKEL, G., Thermodynamische Behandlung der Ionenaustauschergleichgewichte nach dem GIBBS-DONNAN-GUGGENHEIMschen Membranmodell. 233.
- , s. BONNER, O. D., und BRÜMMER, H.
- DORGELO, G. J. H., s. SACHTLER, W. M. H.
- EWERS, J. W., s. GOUBEAU, J.
- GOUBEAU, J., und EWERS, J. W., Die Schwingungsspektren einiger Derivate der Dimethylborsäure. 276.
- , und HEUBACH, E., Die Schwingungsspektren einiger Silico-neopentyl-derivate. 271.
- GROTH, W., s. BULANG, W., und NANN, E.
- HAASE, R., Diffusion und Sedimentation in beliebigen fluiden Systemen. 26.
- , und SCHÖNERT, H., Untersuchungen an Thermoketten. IV. Messungen. 193.
- HALLA, F., Zur Thermodynamik der Dolomitbildung. IV. Bestimmung von ΔF_1° bei Anwesenheit zusätzlicher Bodenkörper. 267.
- HARTMANN, H., und KLEINPAUL, W., Reaktionskinetische Untersuchungen an Triphenylaminderivaten. 415.

- HEITKAMP, D., Beweglichkeit der Minoritätsträger in Ionenkristallen. 108.
- HEUBACH, E., s. GOUBEAU, J.
- HIDALGO S. J., P., s. RIEHL, N., und SIZMANN, R.
- JÍRU, P., und KUCHYNKA, K., Katalytischer Austausch H_2-D_2 an Nickel-dicyclopentadienyl 286.
- JOST, W., Bemerkungen zur kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes 175.
- , s. BIERMANN, W.
- KAHLWEIT, M., Über die Kinetik der Phasenbildung in kondensierten Systemen. Die Fällung schwerlöslicher Elektrolyte aus wäßrigen Lösungen. 1.
- KHAN, A. A., s. MALIK, W. U.
- KLEINPAUL, W., s. HARTMANN, H.
- KORTÜM, G., und ANDRUSSOW, K., Über Ionendipole und BIERUMSche Ionenpaare. Optische Untersuchungen an Lösungen der Erdalkalipikrate in Methanol. 321.
- KRAMER, J., Untersuchungen chemischer Reaktionen an Festkörperoberflächen mit Exoelektronen nach Röntgenbestrahlung. I. Dissoziationsreaktionen. 289.
- KUCHYNKA, K., s. JÍRU, P.
- KYRŠ, M., und STARČUK, Z., Zu einer Ableitung des Verteilungsgesetzes kleinster Fremdsbstanzmengen zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung. 348.
- LANGHÄUSER, H., s. STROHMEIER, W.
- LORENZ, W., MÖCKEL, F., und MÜLLER, W., Zur Adsorptionsisotherme organischer Moleküle und Molekülonen an Quecksilberelektroden, I. 145.
- , und MÜLLER, W., Zur Adsorptionsisotherme organischer Moleküle und Molekülonen an Quecksilberelektroden, II. 161.
- , s. MÖCKEL, F., und MÜLLER, W.
- MALIK, W. U., and KHAN, A. A., Polarographic Studies on the Interaction of Asparagine with Copper. 130.
- MALLIK, K. L., and DAS, M. N., Studies on Kinetics of Addition of Secondary Amines to Acrylic Esters. 205.
- MÖCKEL, F., s. LORENZ, W., und MÜLLER, W.
- MORIYAMA, M., The Semi-Empirical Treatment of the Regularities in the Activity Coefficients of Strong Electrolytic Solutions. 310.
- MUKHEDKAR, A. J., Solvent Effect on Optical Rotation. I. Optical Rotation of *l*-Santonin. 56.
- MÜLLER, W., s. LORENZ, W.
- , s. LORENZ, W., und MÖCKEL, F.
- MÜNSTER, A., und SCHLAMP, G., Über die Oxydation des Titandiborids. 116.
- NANN, E., s. BULANG, W., und GROTH, W.
- PATAT, F., s. WOJTECH, B.
- PRUETT, R. R., s. BONNER, O. D.
- RIEHL, N., SIZMANN, R., und HIDALGO S. J., P., Zur Deutung der Verteilung kleinster Fremdsbstanzmengen zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung. 351.
- SACHTLER, W. M. H., und DORGELÖ, G. J. H., Widerstandsänderungen bei der Chemisorption von Gasen an dünnen Metallschichten. 69.

- SANDSTEDE, G., Zur Thermodynamik der Grenzflächen. 360.
—, Zur Thermodynamik der Gasadsorption. 375.
SCHLAMP, G., s. MÜNSTER, A.
SCHMALZRIED, H., Zur Messung der freien Reaktionsenthalpie bei der Bildung von Spinellphasen aus den Einzeloxyden mit Hilfe galvanischer Festkörperketten. 178.
SCHÖNERT, H., s. HAASE, R.
SEEL, F., und WINKLER, R., Das Gleichgewicht salpetrige Säure — Stickoxyd-
kation im System Schwefelsäure — Wasser. 217.
SIMSON, CL. VON, s. APEL, K.
SIZMANN, R., s. RIEHL, N., und HIDALGO S. J., P.
STARČUK, Z., s. KYRŠ, M.
STROHMEIER, W., und LANGHÄUSER, H., Dipolmoment und Dielektrizitäts-
konstante von Borsäuretrimethylester. 427.
WAGENER, K., Über die Jodaufnahme des Silberjodids 135.
WINKLER, R., s. SEEL, F.
WOJTECH, B., und PATAT, F., Mechanismus der Basenkatalyse am Beispiel der
Äthylenoxyd-Kondensation an Phenol. 39.